CHIMINFORM DATA S.A.

E 1446 FF
8 000000 582058

Iulie 1998, vol. 49
Chem. Abs.
RCBUAU 49 (7)-1998
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

7 '98

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING - MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

OLTCHIM
ROMANIA

vă oferă:

PRODUSE CHIMICE:

policlorurã de vinil (suspensie şi granule);
oxoalcooli (octanol,n-butanol iso-butanol);
solvenţi cloruraţi (percloretilenã, tetraclorurã de carbon, clorurã de etil, metil cloroform);
hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi);
apã oxigenatã ;
polieteri, polioli;
produse fitosanitare pentru agriculturã (insecticide,fungicide, erbicide şi acaricide);
produse pentru tratarea seminţelor;
ambalaje COEx pentru pesticide (0,5; 1; 5 litri).

MATERIALE DE CONSTRUCŢII:

RAMPLAST 2000 - profile pentru ferestre şi uşi din PVC
OLTPAN - panouri tip sandwich (foaie de tablã + poliuretan)
PANPLAST - panouri din PVC

TÜV CERT ISO 9001 12 100 8304

OLTCHIM S.A.

Str.Uzinei nr.1; Rm.Valcea; 1000; ROMANIA
Tel: 050 /736101...5; Fax: 050 /735030; Telex: 48271; 48272

REVISTA APARE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

iulie 1998
vol. 49, pag. 453-520
Chem. Abs.:
RCBUAU 49 (7) 453-520 (1998)
ISSN 0034-7752

7

COLEGIUL DE REDACŢIE :
PETRU FILIP (preşedinte); MIHAI FLORESCU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN; FLORIN T. BADEA; GEORGE BAIULESCU; OLIMPIU BLEJAN; ŞTEFAN DOGARU; PETER GLÜCK; IONEL HAIDUC; SILVIU ISTRĂTESCU; VALERIU V. JINESCU; GHEORGHIŢA JINESCU; DUMITRU MARGHITA; NELIA MIHĂILĂ; IOAN OPRIŞ; MARIUS PECULEA; NICOLAE POPOVICI; IOAN PREJMEREANU; CONSTANTIN ROIBU; WALTER SCHMIDT; SEVER ŞERBAN; FELICIA TURCU; RODICA VÎLCU; IOAN ZGÂIA

IOSIF TRIPŞA

CARMEN IOAN (redactor şef); AMELIA CONSTANTINESCU (corector);
MONICA BĂLUŢĂ (tehnoredactare computerizată)

Şt. UNGUREANU şi SILVIA CURTEANU	457-462	Studiul influenţei stării iniţiale în polimerizarea metacrilatului de metil prin analiză de sensibilitate
ADRIANA FÎNARU, A. CAŞCAVAL, ELENA TUDORACHE şi MARIA PRISECARU	463-466	Sinteze de flavanone cu substituenţi conţinând sulf.
DANIELA ŞUTEU, CARMEN PĂDURARU şi R.I. OLARIU	467-469	Utilizarea materialelor celulozice în depoluarea apelor reziduale
MIRELA GHEORGHIŞOR	470-473	Studiul sintezei unor sisteme ternare de tipul $Hg_{1-x}Mn_xTe$ cu aplicaţii în optoelectronică
Gh. SEMENESCU şi GABRIELA IONIŢĂ	474-487	Consideraţii privind interpretarea voltamogramelor ciclice în general şi mecanismul polarografiei în particular
G. BOURCEANU, A. BÎRZU, MILITINA BOURCEANU şi J. VĂTĂMANU	488-496	Dinamică neliniară şi comportament haotic (I)
CRISTINA RAŢIU, D. MACAROVICI, T. BUDIU şi RODICA VĂŢULESCU	497-500	Studiul formării în soluţie a heteropolianionului $[Pd_4(PW_9O_{34})_2]^{10-}$
R. ONOFREI	501-506	Analiza termodinamică a instalaţiilor cu ciclu termodinamic combinat, cu reacţii chimice şi funcţionare continuă
DUMITRA LUCAN, MANUELA FULGER şi GHEORGHIŢA JINESCU	507-514	Aspecte privind procesul de îndepărtare a depunerilor din generatorul de abur CANDU prin metoda chimică
M. ZAMFIR	515-518	Biotehnologie Procese metilante. XII

Anunţuri 466, 487, 514 ♦ Documentare 519 ♦

CONTENTS

Șt. UNGUREANU, SILVIA CURTEANU
A Study on the Influence of the Initial State in the Methyl Methacrylate Polymerization by Sensitivity Analysis 457

ADRIANA FÎNARU, A. CAȘCAVAL, ELENA TUDORACHE, MARIA PRISECARU
Flavanones Syntheses with Sulphur-Containing Constituents 463

DANIELA ȘUTEU, CARMEN PĂDURARU, R.I. OLARIU
Cellulosic Materials Utilization in Waste Waters Treatment 476

MIRELA GHEORGHIȘOR
A Study on the Synthesis of Some Ternary, $Hg_{1-x}Mn_xTe$ - Type Systems for Optoelectronics Applications 470

Gh. SEMENESCU, GABRIELA IONIȚĂ
Some Considerations regarding the Interpretation of Cyclic Voltammograms in General and the Polarography Mechanism in Particular 474

G. BOURCEANU, A. BÎRZU, MILITINA BOURCEANU, J. VĂTĂMANU
The Non-Lineary Dynamics and the Random Behaviour (I) 488

CRISTINA RAȚIU, D. MACAROVICI, T. BUDIU, RODICA VĂȚULESCU
A Study on the Solution Formation of the $[Pd_4(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ Heteropolyanion 497

R. ONOFREI
A Thermodynamic Analysis of the Combined Thermodynamic Cycle, with Chemical Reactions and Continuous Operation 501

DUMITRA LUCAN, MANUELA FULGER, GHEORGHIȚA JINESCU
Some Aspects Regarding the Deposits Removal from the CANDU Steam Generator, by Chemical Method 507

M. ZAMFIR
Biotehnology. Methylating Processes. XII 515

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

Șt UNGUREANU și SILVIA CURTEANU
L'étude de l'influence de l'état initiale dans la polimérisation de métacrylate de methyl par l'analyse de sensibilité 457

ADRIANA FÎNARU, A. CAȘCAVAL, ELENA TUDORACHE și MARIA PRISECARU
Synthèse des flavanones avec des substituants contenant du soufre 463

DANIELA ȘUTEU, CARMEN PĂDURARU și R.I. OLARIU
L'utilisation des materiaux celulosiques dans la dépollution des eaux résiduelles 476

MIRELA GHEORGHIȘOR
L'étude de la synthèse des systemes ternaires de type Hg_{1-x} Mn_x Te avec des aplications dans l'optoélectronique 470

Gh. SEMENESCU, GABRIELA IONIȚĂ
Des considerations concernant l'interprétation des voltamogrames cycliques en général et le mécanisme de la polarographie en particulier 474

G. BOURCEANU, A. BÎRZU, MILITINA BOURCEANU și J. VĂTĂMANU
Dynamique nonlinéaire et comportement chaotique (I) 488

CRISTINA RAȚIU, D. MACAROVICI,
T. BUDIU și RODICA VĂȚULESCU 497
L'étude de naissance en solution du hétéropolyanion $[Pd_4(PW_9O_{34})_2]^{10-}$

R. ONOFREI
L'analyse thérmodinamique des installations avec de cycle thérmodynamique combiné, avec des reactions chimiques et fonctionnement continu 501

DUMITRA LUCAN, MANUELA FULGER şi GHEORGHIŢA JINESCU
Des aspects concernant le processus d'éloignement des depôts du générateur CANDU par la méthode chimique 507

M. ZAMFIR
Biotechnologie. Des processus méthylantes. XII. 515

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

1883

INHALT

Şt UNGUREANU şi SILVIA CURTEANU
Studieren der Einflussnahme des Anfangszustands auf die Polymerisation von Methylmethakrylat mittels der Empfindlichkeitsanalyse 457

ADRIANA FÎNARU, A. CAŞCAVAL, ELENA TUDORACHE şi MARIA PRISECARU
Synthese von Flavanonen mit schwefelhaltigen Substituenten 463

DANIELA ŞUTEU, CARMEN PĂDURARU şi R.I. OLARIU
Verwendung der Zellulosematerialien bei der Entsorgung der Abwässer 476

MIRELA GHEORGHIŞOR
Studie zur Synthese von ternären Systemen der Type $Hg_{1-x}Mn_xTe$ mit optoelektronischen Anwendungen 470

Gh. SEMENESCU, GABRIELA IONIŢĂ
Betrachtungen über die Auslegung der zyklischen Voltamogramme im allgemeinen und den Mechanismus der Polarographie im einzelnen 474

G. BOURCEANU, A. BÎRZU, MILITINA BOURCEANU şi J. VĂTĂMANU
Nichtlineare Dynamik und chaotisches Verhalten (I) 488

CRISTINA RAŢIU, D. MACAROVICI, T. BUDIU şi RODICA VĂŢULESCU
Studie zur Bildung des Heteropolyanions $[Pd_4(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ in Lösung 497

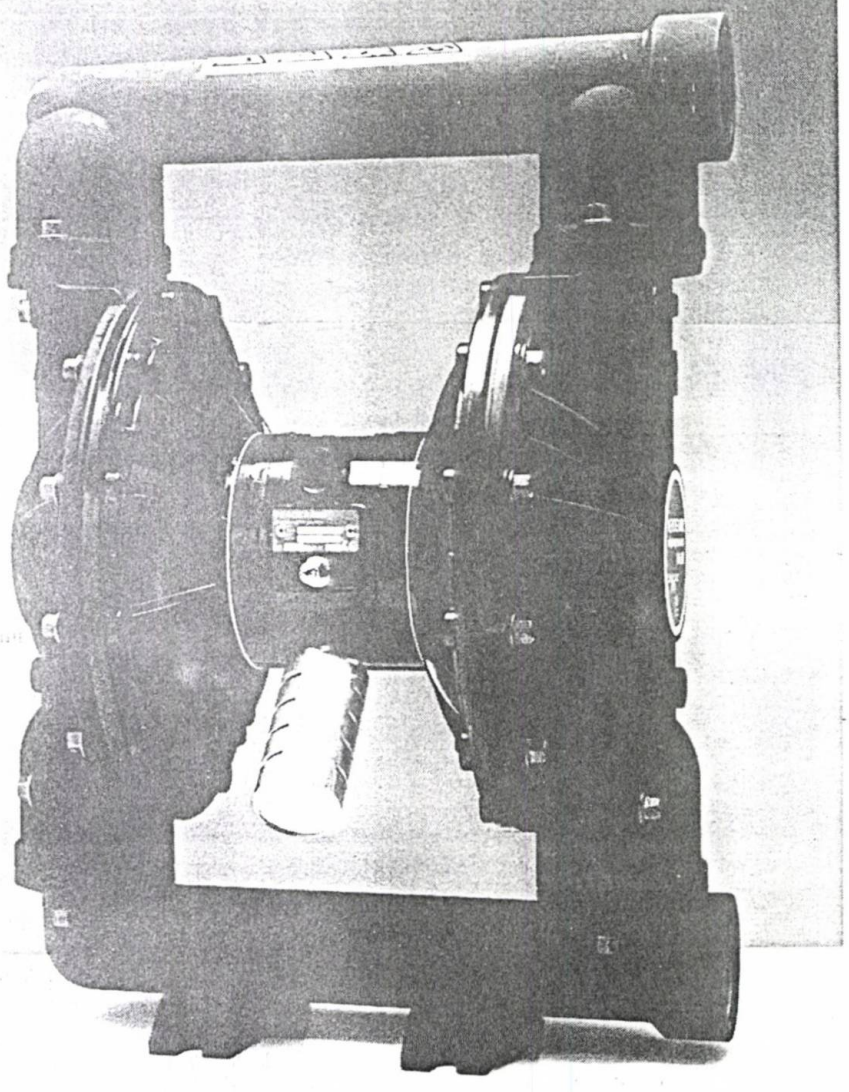
R. ONOFREI
Thermodynamische Analyse der Anlagen mit kombiniertem thermodynamischen Zyklus, mit chemischen Reaktionen und kontinuierlichem Betrieb 501

DUMITRA LUCAN, MANUELA FULGER şi GHEORGHIŢA JINESCU
Aspekte über den Behebungsprozess der Ablagerungen aus dem CANDU-Dampferzeuger im chemischen Verfahren 507

M. ZAMFIR
Biotehnologie. Methylierende Prozesse. XII. 515

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

Fiabilitate



Noi suntem convinsi de calitatea produselor noastre - indata ce veti incerca aceasta pompa, veti simti si Dumneavoastra la fel!

Daca intâmpinati dificultati legate de vehicularea lichidelor, va rugam sa ne sunati. Pompele VERDERAIR ofera solutia optima, in orice domeniu al industriei.

VERDERAIR

Avantaje:

- Distribuitorul nostru de aer este sigur, nu necesita consum de ulei si este rezistent la intreruperi repetate ale functionarii, chiar in conditii dificile, ca de exemplu vehicularea lichidelor cu viscozitati mari la contrapresiune ridicata.
  Geometria camerelor de aer ajuta la eliminarea cristalelor de gheata
- Acoperirea anodica si epoxi a corpului pompei, atat in interior, cat si la exterior, ofera o inalta rezistenta la coroziune
- Asamblarea cu suruburi a camerelor membranei garanteaza lipsa scurgerilor (pierderilor de lichid)
- Toate clemele (dispozitivele de fixare) sunt confectionate din otel inoxidabil
- Standarde Europene; flanse (bride) DIN sau filete BSP

Solutions in Pumping technology

In plus, VERDER ofera o garantie de doi ani, expertizarea procesului Dumneavoastra si un excelent service pentru toate produsele.

Pentru mai multe informatii, va rugam contactati

VERDER

VERDER Romania s.r.l., Soseaua Viilor no. 79, Secto 5, Bucuresti, Romania, Tel.: 40 1-335 45 92, Fax: 40 1-337 33 92

A - Wien • **B** - Temse-Elversele • **CZ** - Praha • **D** - Haan • **F** - Eragny s/Oise • **GB** - Leeds • **N** - Tistedal • **NL** - Vleuten • **PL** - Wroclaw • **RO** - Bucuresti

Filiale: USA: 610-429-4200

** pot fi aplicate anumite restrictii*

ȘTEFAN UNGUREANU
SILVIA CURTEANU

Studiul influenței stării inițiale în polimerizarea metacrilatului de metil prin analiză de sensibilitate

C.Z.: 541.147

For free radical polymerization of methyl methacrylate (MMA), a kinetic diagram including the initiator decomposition (AIBN), propagation and termination by disproportionation is considered. The model obtained from this diagram is adapted to a set of experimental data by adjusting the parameters of the gel function. The influence of initial conditions (the concentrations of initiator and monomer at zero moment) on the system state (the concentrations of the initiator and monomer and the moments of molecular weight distribution) is studied by simulation on the model and by sensitivity analysis. The results obtained through by two methods are calitatively and cantitatively compared.

Cunoașterea în profunzime a comportării unui sistem, de orice natură ar fi acesta, în particular a evoluției unui proces chimic, nu poate fi considerată completă fără stabilirea modului și gradului în care valorile și variațiile unor parametri influențează comportarea lui.

În esență, dacă desfășurarea unui proces, respectiv traiectoria stării sale de timp, variază semnificativ la abateri relativ mici ale unui parametru de la valoarea sa nominală considerată constantă de cele mai multe ori, se spune că procesul este "sensibil" în raport cu parametrul respectiv.

Teoria analizei de sensibilitate a sistemelor pune la dispoziția specialiștilor metode moderne de abordare a problemei sensibilității, utilizând modelarea matematică.

Studiul influenței variațiilor mici ale parametrilor sau ale stării inițiale asupra dinamicii sistemelor s-a rezumat, până nu demult, mai ales în cazul particular al cercetărilor de chimie și inginerie chimică, la interpretarea soluțiilor obținute în integrarea repetată a ecuațiilor diferențiale ale modelelor matematice, fiecare modificare a unei mărimi presupunând o nouă integrare a modelelor. Acest mod de abordare a problemei este total neconvenabil, atât datorită volumului foarte mare de calcul implicat, cât și mai ales dificultății de a obține o privire generală asupra importanței relative a influențelor variațiilor diferiților parametri asupra dinamicii sistemelor sau a imposibilității de a realiza asa numita "diagnosticare tehnică".

Modalitățile moderne de studiu al sensibilității prin calcularea matricelor funcțiilor de sensibilitate, puse la punct de teoria analizei de sensibilitate, elimină aceste dificultăți relevând, în același timp, noi aspecte privind studiul sistemelor cu foarte variate și numeroase aplicații.

Expresia cantitativă a sensibilității este funcția (coeficientul) de sensibilitate, S^{Ω}_{α}, și exprimă gradul în care variațiile mici ale mărimii α, considerată independentă, influențează valorile altei mărimi Ω,

Prof. dr. ing. ȘTEFAN UNGUREANU, ing. SILVIA CURTEANU, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, Facultatea de Chimie Industrială

considerată dependentă:

$$S_{\alpha}^{\Omega} = \frac{\partial \Omega}{\partial \alpha} \tag{1}$$

Pentru ierarhizarea mai multor mărimi independente α_i, i = 1,...,n după influența pe care o au asupra aceleiași mărimi dependente Ω, se utilizează funcții de sensibilitate relativă (adimensională) $S^{*\Omega}{}_{\alpha i}$.

$$S_{\alpha_i}^{*\Omega} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \ln \alpha_i} = S_{\alpha_i}^{\Omega} \frac{\alpha_i}{\Omega} \tag{2}$$

Calcularea acestor funcții constituie obiectul analizei sensibilității elementare sau directe.

Modelul matematic al polimerizării MMA

Se consideră pentru polimerizarea radicalică discontinuă a MMA o schemă cinetică ce conține descompunerea unui inițiator (în particular AIBM), propagare și terminare prin disproporționare:

Inițiere $\quad I \xrightarrow{k_d} 2R^*$

$\quad R^* + M \xrightarrow{k_i} P_1^*$

Propagare $\quad P_n^* + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^*$

Terminare $\quad P_n^* + P_m^* \xrightarrow{k_t} D_n + D_m$

Pe baza acestei diagrame se scriu ecuațiile de conservare a speciilor, constituindu-se astfel modelul polimerizării [1]:

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \tag{3}$$

$$\frac{dM}{dt} = -\left(2fk_d IK_2\right)^{1/2} M \tag{4}$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = 2fk_d I \tag{5}$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2K_2 M^2 \tag{6}$$

în care $K_2 = \frac{k_p^2}{k_t}$, iar condițiile inițiale atașate sistemului sunt: $I(0)=I_o$, $M(0)=M_o$, $\mu_o(0)=0$, $\mu_2(0) = 0$.

Notațiile utilizate au următoarea semnificație: I - concentrația inițiatorului; M - concentrația monomerului; μ_k -momentele distribuției maselor moleculare; f - eficiența inițiatorului; k_d, k_i, k_p, k_t - constante ale vitezelor de disociere a inițiatorului, de inițiere, de propagare și terminare.

Se presupun următoarele ipoteze: nu se consumă monomer în etapa de inițiere, se realizează starea staționară, nu se ține cont de schimbarea volumului în timpul polimerizării.

În cursul polimerizării MMA, creșterea vâscozității determină reducerea difuziei moleculare, influențând semnificativ cinetica de reacție. Mobilitatea macroradicalilor fiind afectată în mod deosebit, constanta vitezei de terminare a polimerizării se modifică pe tot domeniul de conversie. Acest fenomen este numit efect de gel, consecințele sale fiind autoaccelerarea vitezei de reacție și creșterea gradului de polimerizare. La concentrații mari de polimer, constanta vitezei de propagare devine de asemenea influențată de difuzie. Acesta este efectul de vitrifiere, rezultatul său fiind oprirea polimerizării înainte de conversia completă a monomerului.

Pentru o descriere cantitativă a efectelor de gel și vitrifiere, este necesară includerea în modelul cinetic a unor expresii care să descrie variația constantelor k_t și k_p pe parcursul polimerizării.

$$K_2 = K_{20} g(x,T) \tag{7}$$

$$K_{20} = \alpha_k \cdot \exp\left(\frac{\beta_k}{T}\right) \tag{8}$$

$$g(x,T) = \exp\left(Ax^3 + Bx^2 + Cx\right) \tag{9}$$

g(x,T) este funcția de gel, care ține cont de dependența constantelor k_p și k_t de conversie și, prin parametrii A,B,C, de temperatură și condiții inițiale.

De asemenea, constanta vitezei de descompunere a inițiatorului, k_d, este funcție de temperatură, după următoarea relație de tip Arrhenius:

$$k_d = \alpha_d \exp(\beta_d / T) \quad (10)$$

Validarea modelului

Pentru verificarea modelului se execută simulări repetate pe model în diferite condiții de temperatură și concentrații inițiale, utilizând un program pentru rezolvarea ecuațiilor diferențiale de tip Stiff. Simularea s-a realizat pe intervalul de timp 0-100 min, cu pas variabil calculat în cadrul algoritmului de rezolvare a sistemului de ecuații diferențiale.

Parametrii A, B, C, dependenți de temperatură și concentrația inițiatorului, se determină din date experimentale. Valorile lor fiind empirice, ei conferă modelului flexibilitate, permițând realizarea concordanței între datele de simulare și cele experimentale. Pentru următoarele condiții de simulare: T=70°C, I_o=0,0258 mol/L, M_o=9,13 mol/L, literatura [1] furnizează valorile: A=-31,3, B=403,7, C=-0,32. Aceste valori numerice nu sunt potrivite datelor experimentale disponibile [2,3] și nici programului utilizat pentru rezolvarea modelului, în sensul că rezultatele obținute nu se potrivesc celor experimentale. Valorile A=-1, B=16, C=-1 conduc la o concordanță mulțumitoare între datele de simulare și cele experimentale (fig. 1).

Autoaccelerarea specifică efectului de gel este evidențiată pe diagrama 1 prin creșterea bruscă a conversiei monomerului.

Două observații sunt necesare în acest punct:

a) verificarea modelului prin confruntare cu experimentul este o etapă esențială în prelucrările ulterioare ce se vor executa pe model, respectiv analiza de sensibilitate;

b) după cum se observă în figura 1, conversia maximă furnizată de model (x=1) depășește valoarea experimentală corespunzătoare (x=0,9). Aceasta înseamnă că modelul nu redă bine efectul de vitrifiere, cuantificându-l împreună cu efectul de gel într-o singură relație (ecuația 9). O îmbunătățire a modelului din acest punct de vedere se poate realiza utilizând relații distincte pentru variația constantelor k_p și k_t; aceasta va constitui însă obiectul unui studiu viitor.

În concluzie, utilizarea modelului cu rezultate bune este limitată la conversiile la care se manifestă efectul de vitrifiere.

Alte valori numerice folosite în simulare: f=0,58; α_d=1,053 x 10^{15}; β_d=-1860; α_k=100,4; β_k=-2960.

Sensibilitatea stării în raport cu starea inițială

Prin sensibilitatea stării în raport cu starea inițială [4] se apreciază influența concentrației inițiale a monomerului și a inițiatorului asupra stării sistemului, caracterizată prin vectorul $\bar{y}$ cu componentele:

$$\bar{y} = [y_1 \quad y_2 \quad y_3 \quad y_4]^T = [I \quad M \quad \mu_0 \quad \mu_2]^T \quad (11)$$

La momentul zero de timp:

$$\bar{y}(0) = [I_0 \quad M_0 \quad 0 \quad 0]^T \quad (12)$$

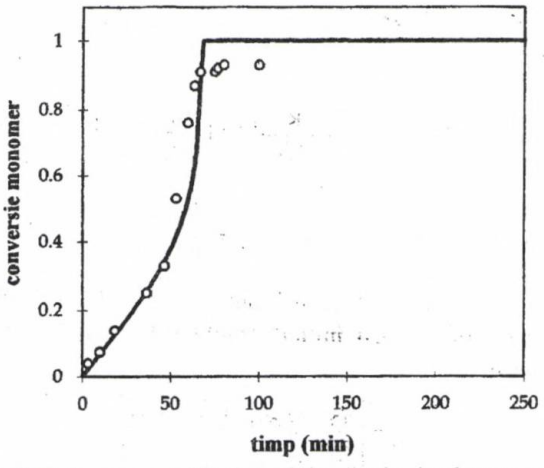


Fig. 1. Variația conversiei în timp obținută prin simulare pe model (linie continuă) și experimental (o)

Funcțiile de sensibilitate S^y_{yo} ce reflectă influența stării inițiale y_o asupra stării y se calculează din ecuația matriceală:

$$\dot{S}^y_{y0}(t) = f_y(t) \cdot S^y_{y0}(t) \quad (13)$$

cu condiția inițială: $S^y_{yo}(0)=1$.

Matricea sensibilităților inițiale, de dimensiuni 4x4, are componentele:

$$S^{y}_{y_0} = \begin{bmatrix} S^{y_1}_{y_{10}} & S^{y_1}_{y_{20}} & S^{y_1}_{y_{30}} & S^{y_1}_{y_{40}} \\ S^{y_2}_{y_{10}} & S^{y_2}_{y_{20}} & S^{y_2}_{y_{30}} & S^{y_2}_{y_{40}} \\ S^{y_3}_{y_{10}} & S^{y_3}_{y_{20}} & S^{y_3}_{y_{30}} & S^{y_3}_{y_{40}} \\ S^{y_4}_{y_{10}} & S^{y_4}_{y_{20}} & S^{y_4}_{y_{30}} & S^{y_4}_{y_{40}} \end{bmatrix} \quad (14)$$

Componentele matricei jacobiene f_y se calculează din:

$$f_y = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{dy_1} & \frac{\partial f_1}{dy_2} & \frac{\partial f_1}{dy_3} & \frac{\partial f_1}{dy_4} \\ \frac{\partial f_2}{dy_1} & \frac{\partial f_2}{dy_2} & \frac{\partial f_2}{dy_3} & \frac{\partial f_2}{dy_4} \\ \frac{\partial f_3}{dy_1} & \frac{\partial f_3}{dy_2} & \frac{\partial f_3}{dy_3} & \frac{\partial f_3}{dy_4} \\ \frac{\partial f_4}{dy_1} & \frac{\partial f_4}{dy_2} & \frac{\partial f_4}{dy_3} & \frac{\partial f_4}{dy_4} \end{bmatrix} \quad (15)$$

respectiv, acestea sunt:

(16)

$$f_{y_{1,1}} = -k_d$$

$$f_{y_{1,2}} = f_{y_{1,3}} = f_{y_{1,4}} = 0 \quad (17)$$

$$f_{y_{2,1}} = -\frac{1}{2}\left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot K_2}{y_1}\right)^{1/2} \cdot y_2$$

$$f_{y_{2,2}} = -(2 \cdot f \cdot k_d \cdot K_2 \cdot y_1)^{1/2} - \frac{1}{2} y_2 (2 \cdot f \cdot k_d \cdot y_1 / K_2)^{1/2} \cdot \quad (18)$$

$$\cdot K_2 / M_0 \left[3\left(1 - \frac{y_2}{y_{20}}\right)^2 - 32 \cdot \left(1 - \frac{y_2}{y_{20}}\right) + 1\right]$$

$$f_{y_{2,3}} = f_{y_{2,4}} = 0$$

(19)

$$f_{y_{3,1}} = 2 \cdot k_d$$

$$f_{y_{3,2}} = f_{y_{3,3}} = f_{y_{3,4}} = 0$$

$$f_{y_{4,1}} = 0$$

$$f_{y_{4,2}} = 4 \cdot K_2 \cdot y_2 + 2 \cdot y_2^2 \cdot \frac{K_2}{M_0} \cdot \left[3 \cdot \left(1 - \frac{y_2}{y_{20}}\right)^2 - 32 \cdot \left(1 - \frac{y_2}{y_{20}}\right) + 1\right] \quad (20)$$

f_i, reprezintă membrul drept al ecuațiilor (3)-(6), iar $f_{yi,j} = \frac{\partial f_i}{\partial y_j}$.

Pentru a compara între ele funcțiile de sensibilitate și a ordona influențele pe care le au variațiile diferitelor componente ale vectorului stării inițiale asupra stării sistemului, se utilizează sensibilități adimensionale S^{*y}_{yo} definite prin:

$$S^{*y}_{y0} = \left[\frac{\partial y_i}{\partial y_{j0}} \cdot \frac{y_{j0}}{y_i}\right] = \left[S^{y_i}_{y_{j0}} \cdot \frac{y_{j0}}{y_i}\right] \quad (21)$$

i=1,...,4, j=1,...,4 (în acest caz).

Influența concentrațiilor I_o și M_o asupra stărilor sistemului se evaluează prin reluări repetate ale modelului (3) - (6) cu valori inițiale diferite sau din valorile funcțiilor de sensibilitate, comparându-se rezultatele.

Se execută simulări în condițiile: I_o=0,010 mol/L; 0,0258 mol/L; 0,040 mol/L; 0,050 mol/L și M_o=8 mol/L; 9,13 mol/L; 10 mol/L, obținându-se următoarele rezultate: cu cât crește concentrația

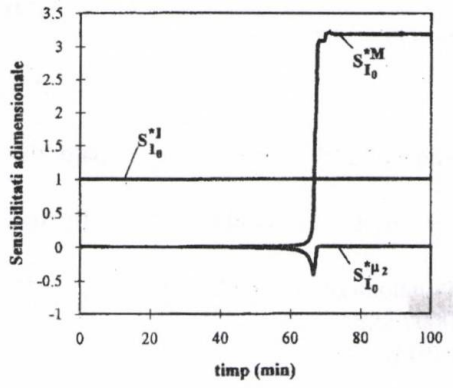


Fig. 2. Sensibilităţi adimensionale ale stării sistemului de polimerizare în raport cu concentraţia iniţială a iniţiatorului

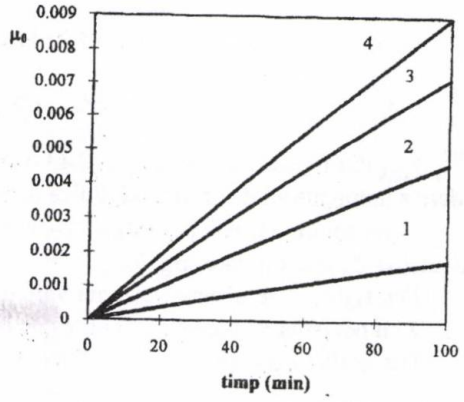


Fig. 3. Curbele μo-timp pentru I_o=0,010 mol/L (1), 0,0258 mol/L (2), 0,040 mol/L (3) şi 0,050 mol/L (4)

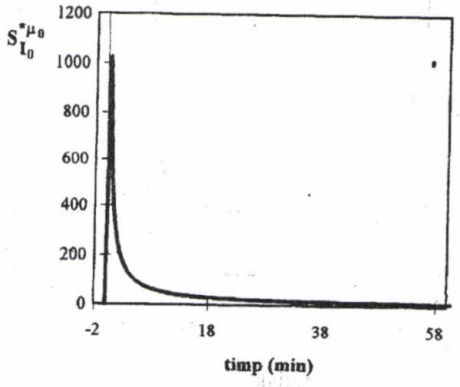


Fig. 4. Sensibilitatea adimensională a stării μ_o în raport cu I_o

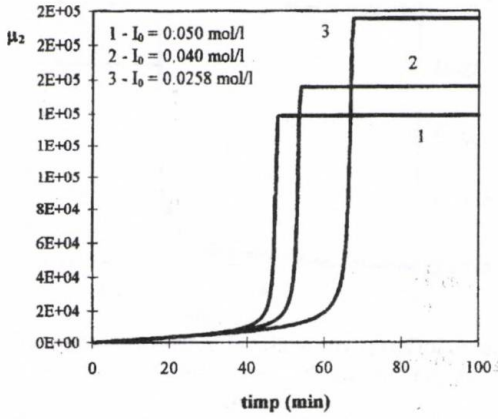


Fig. 5. Variaţia momentului de ordin doi pentru diferite concentraţii ale iniţiatorului ca rezultat al simulărilor pe model

iniţiatorului, cu atât monomerul se consumă mai repede, μ_o creşte μ_2 scade. Variaţia în acest sens a momentelor distribuţiei maselor moleculare înseamnă scăderea gradului de polimerizare mediu numeric şi a mesei moleculare.

Variaţia concentraţiei M_o nu afectează mărimile I, M, μ_o ci doar mărimea μ_2. Creşterea concentraţiei iniţiale a monomerului determină creşterea masei moleculare a polimerului.

Din punct de vedere calitativ, valori pozitive ale unei funcţii de sensibilitate arată că o variaţie a stării iniţiale considerate determină o creştere a variabilei de stare, iar valori negative ale funcţiei de sensibilitate arată că o variaţie pozitivă a stării iniţiale are ca efect o scădere a variabilei de stare.

Figura 2 conţine graficele funcţiilor de sensibilitate adimensională ale stărilor I, M şi μ_2 în raport cu concentraţia iniţială I_o.

Cât priveşte influenţa I_o-μ_o, aceasta este reflectată de diagramele 3 şi 4 corespunzător celor două metode utilizate.

Se regăsesc concluziile formulate anterior.

S^{*I}_{Io} = 1 arată că valoarea Io nu influenţează starea I. Variaţia concentraţiei iniţiatorului afectează foarte puternic stările M şi μ_o şi, în mai mică masură, starea μ_2. Alura descrescătoare a funcţiilor de sensibilitate $S^{*\mu o}_{Io}$, S^{*I}_{Io}, demonstrează că o creştere a concentraţiei I_o determină scăderea gradului de polimerizare mediu numeric, GP_n şi a celui gravimetric, GP_w:

$$GP_n = \frac{\mu_1}{\mu_0}; \quad GP_w = \frac{\mu_2}{\mu_1} \tag{22}$$

În plus, o interpretare cantitativă a rezultatelor obţinute poate furniza informaţii suplimentare. Se exemplifică acest lucru considerând influenţa concentraţiilor I_o şi M_o asupra stării μ_2.

Figura 5, ce conţine rezultatele simulărilor repetate pe model, arată că o creştere a lui I_o de la 0,040 mol/L la 0,050 mol/L (deci o creştere de 25%) determină o scădere a lui μ_2 de la 158000 la 140000 (11,3%).

Evoluţia stării μ_2, în condiţiile variaţiei lui I_o se poate aprecia utilizând funcţia corespunzătoare de sensibilitate din figura 2 astfel:

$$\Delta\mu_2 = S^{\mu_2}_{I_0} \cdot \Delta I_0 = S^{*\mu_2}_{I_0} \cdot \frac{\mu_2}{I_0} \Delta I_0 \quad (23)$$

$$\frac{\Delta\mu_2}{\mu_2} = S^{*\mu_2}_{I_0} \cdot \frac{\Delta I_0}{I_0} \quad (24)$$

$(S^{*\mu 2}{}_{Io})_{max}$ din figura 2 are valoarea -0,43. rezultă pentru o creștere cu 25% a concentrației inițiatorului, o scădere a momentului de ordinul al doilea de 10,75%.

Concentrația inițială M_0 influențează marimea μ_2 așa cum rezultă prin simulări repetate (fig. 6) sau prin analiză de sensibilitate (fig. 7).

Din figura 6 se observă că unei variații a concentrației monomerului de la 8 mol/L la 9,13 mol/L (14,12%) îi corespunde o creștere a lui μ_2 de la 150000 la 200000 (33,33%).

Din graficul funcției de sensibilitate $S^{*\mu 2}{}_{Mo}$ (fig. 7) se calculează:

$$\Delta\mu_2 = S^{\mu_2} \cdot \Delta M_o = 2,2 \cdot 14,21 = 31,06\ \% \quad (25)$$

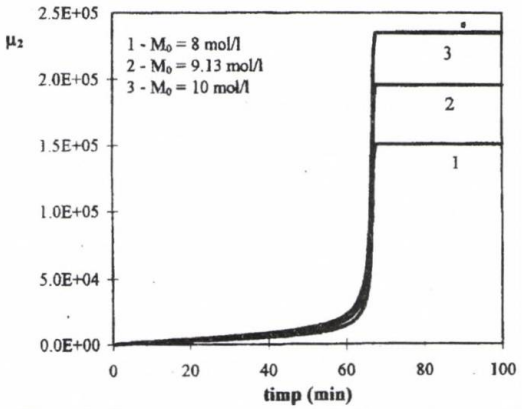


Fig. 6. Influența concentrației inițiale a monomerului asupra momentului de ordin doi ca rezultat al simulărilor

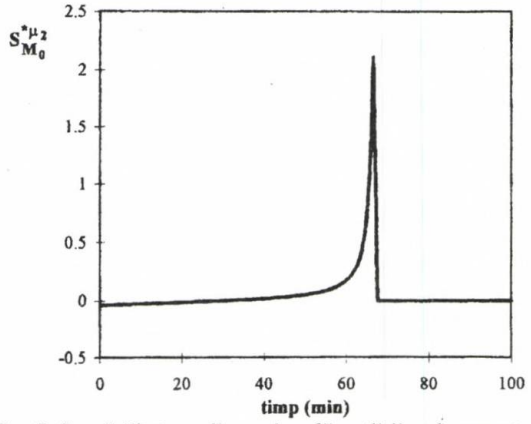


Fig. 7. Sensibilitatea adimensională a stării μ_2 în raport cu concentrația inițială a monomerului M_0

Concluzii

O primă etapă obligatorie în aplicarea algoritmului analizei de sensibilitate este validarea modelului.

Pentru modelul constituit din ecuațiile (3) - (6) s-au determinat valori ale parametrilor empirici A, B, C din expresia funcției de gel g(x, T), astfel încât conversia obținută prin simulare să se potrivească cât mai bine datelor experimentale. S-a obținut o concordanță bună până la conversia la care se manifestă efectul de vitrifiere.

Influența concentrațiilor I_0 și M_0 asupra stării sistemului se evaluează prin rulări repetate ale modelului cu valori inițiale diferite sau din valorile funcțiilor de sensibilitate. Rezultatele obținute prin cele două metode sunt comparabile:

- Variația concentrației M_0 nu afectează componentele I, M, μ_0 ale stării, ci doar marimea μ_2. Creșterea concentrației inițiale a monomerului determină creșterea masei moleculare a polimerului. Funcția de sensibilitate $S^{*\mu 2}{}_{Mo}$ prezintă o creștere corespunzătoare.

- Creșterea concentrației inițiatorului determină consumul mai rapid al monomerului și scăderea gradelor de polimerizare. Acest aspect este evidențiat de asemenea de funcțiile: $S^{*M}{}_{Io}$ crescătoare și $S^{*\mu 2}{}_{Io}$, $S^{*\mu o}{}_{Io}$ descrescătoare.

Într-un anumit sens, metoda simulărilor repetate reprezintă o analiză de sensibilitate, așa cum a fost concepută în primele sale metode de calcul. Utilizând însă analiza de sensibilitate, se obțin informații complete despre sistemul studiat, pe un domeniu larg de condiții.

Bibliografie

1. THOMAS, I.M. și KIPARISSIDES, C., J. Appl. Polym. Sci., 29, 1984, p. 2194
2. BALKE, S.T. și HAMIELEC, A.E., J. Appl. Polym. Sci., 17, 1973, p. 905
3. ITO, K.J., Polym. Sci., Part A-1, 13, 1975, p. 401
4. UNGUREANU, Șt., Sensibilitatea sistemelor dinamice, Ed. Tehnică, București, 1988

Intrat în redacție: 18.XI.1997

ADRIANA FÎNARU
ALEXANDRU CAȘCAVAL
ELENA TUDORACHE
MARIA PRISECARU

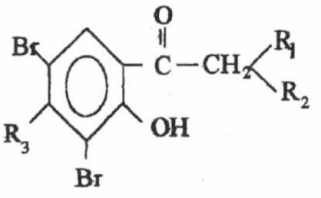
Sinteze de flavanone cu substituenți conținând sulf

C.Z.: 547.8

This paper showns our results in the synthesis of some new flavanones with biological active groups, starting from N.N-dialkyl-dithiocarbamate of phenacyl via nonisolable Mannich bases.
The synthesized compounds were characterized by spectral methods (i.e. IR and ^{1}H-RMN).

Sinteza datelor din literatură evidențiază importanța teoretică și aplicativă a derivaților benzopiranici, (cromanone, cromone, flavone, cumarine etc.) compuși deosebit de răspândiți în natură [1].

Având în vedere multiplele aplicații ale acestor compuși (pigmenți florali, insecticide, fungicide, acțiune farmacologică etc.) [2] în această lucrare ne-am propus extinderea reacției Mannich [3,6] asupra N,N-dialchil ditiocarbamaților de fenacil de tipul I (prezentați într-o altă lucrare) în scopul obținerii unor noi flavanone substituite cu eventuală activitate biologică.



I (a,b,c,d,e)

a: $R_1 = R_3 = H$; $R_2 = S\text{-}C(=S)\text{-}N(CH_3)_2$

b: $R_1 = R_3 = H$; $R_2 = S\text{-}C(=S)\text{-}N(C_2H_5)_2$

c: $R_1 = C_4H_9$; $R_3 = OH$; $R_2 = S\text{-}C(=S)\text{-}N(CH_3)_2$

d: $R_1 = C_4H_9$; $R_3 = OH$; $R_2 = S\text{-}C(=S)\text{-}N(C_2H_5)_2$

e: $R_1 = C_4H_9$; $R_3 = OH$; $R_2 = S\text{-}C(=S)\text{-}N$(morfolină)

Dr. chim. ADRIANA FÎNARU și biolog MARIA PRISECARU, Universitatea Bacău; prof. dr. chim. ALEXANDRU CAȘCAVAL, Universitatea "Al. I. Cuza", Iași; conf. dr. chim. ELENA TUDORACHE, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

Partea experimentală

Punctele de topire s-au determinat prin tehnica curentă (cu capilar de sticlă).

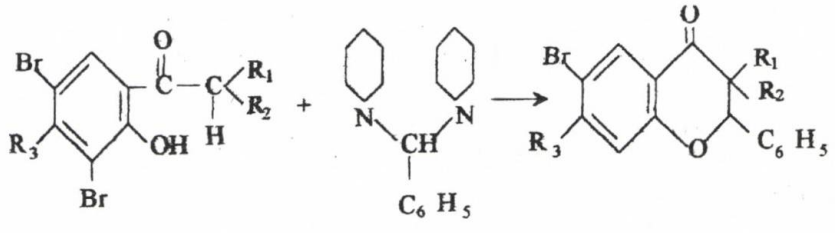
Spectrele IR au fost înregistrate la un aparat BRUKER IFS 113 V în pastilă de bromură de potasiu. Spectrele ^{1}H-RMN au fost efectuate în $CDCl_3$ cu TMS ca standard intern la un spectrometru VARIAN EM 360 L (Universitatea ULM - DONAU-Germania).

Sinteza flavanonelor III-a-e:

La o soluție formată din 0,01 moli compus I a-e și 0,01 moli metanol se adaugă 0,01 moli compus II ("aminal") la temperatura camerei, sub agitare. Amestecul se refluxează 10 minute, apoi se lasă în repaos 24 h la temperatura camerei. Precipitatul obținut după acest interval de timp se filtrează și se purifică prin recristalizare din 2-propanol. Randamentele de reacție, temperaturile de topire și rezultatele analizei chimice elementare ale flavanonelor III a-e sunt prezentate în tabelul 1.

Rezultate și discuții

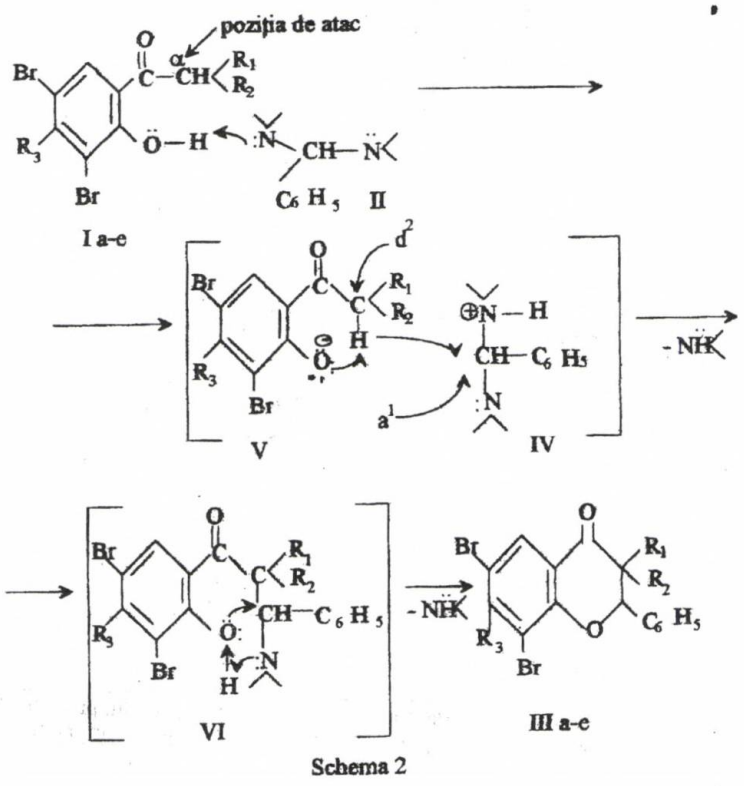
Prin tratarea N,N-dialchilditiocarbamaților de fenacil I a-e cu "aminalul" II (N,N-benziliden-dipiperidina) în mediul de reacție neutru s-au obținut flavonele III a-e (schema I).



I a-e II III a-e

Schema 1.

Se consideră că mecanismul cel mai probabil pentru sinteza flavanonelor III a-e este cel al unei reacții de substituție electrofilă de tip SE_2 la atomul de carbon din poziția a față de gruparea carbonil din catena laterală (sintonul -a^1 - CH = $^+$N< >$^+$ CH_2 - < (IV) reacționează cu sintomul -d^2 (V) cu formarea intermediară a unei baze Mannich neizolabile (VI) care după eliminarea aminică prin transfer conduce la heterociclul cu oxigen (III) (schema 2) [4,5].



Schema 2

Structura compușilor noi sintetizați (prezenți în tabelul 1) a fost confirmată pe baza datelor analizei chimice elementare și a analizelor fizico-chimice (IR și ^{1}H-RMN).

Tabelul 1

CONSTANTE CARCATERISTICE ALE COMPUȘILOR III a-e

Compus		Pct. de topire °C	η* %	Analiză chimică calculat (găsit) %		IR (cm^{-1})	^{1}H-RMN δ (ppm)
Simb. text	Formulă și masa moleculară			N	S	υ c=0	
III a	$C_{18}H_{14}Br_2NO_2S_2$ M-517	180-181	72	2,78 (2,56)	12,74 (12,69)	1680	7,4-7,9 (m, 7H aromatic)
III b	$C_{20}H_{18}Br_2NO_2S_2$ M-545	151-152	69	2,65 (2,61)	12,09 (11,56)	1680	7,4-7,9 (m, 7H aromatic)
III c	$C_{22}H_{23}Br_2NO_3S_2$ M-573	211-212	64	2,44 (2,38)	11,17 (11,33)	1690	7,53-7,92 (m,6H aromatic) 8,34(s,1H,OH-7)
III d	$C_{24}H_{27}Br_2NO_3S_2$ M-601	186-187	81	2,33 (2,21)	10,65 (10,70)	1690	7,5-7,8(m,6H-aromatic) 8,66(s,1H,OH-7)
III e	$C_{23}H_{27}Br_2NO_3S_2$ M-613	206-207	54	2,28 (2,34)	10,44 (10,46)	1690	7,5-7,8(m,6H aromatic) 6,69(s,1H,OH-7)

* η = randament reacție

Tabelul 2

VARIAȚIA PROCENTULUI DE GERMINARE A CARIOPSELOR ȘI A VITEZEI DE CREȘTERE LA PLANTELE DE TRITICUM AESTIVUM

Compus simbol în text	Concentrația (mg/l)	Cariopse germinate (%)	Lungimea tulpinii (mm)	Lungimea rădăcinii (mm)
III a	a	48,0	51,0	40,2
	b	53,0	63,0	53,0
	c	60,0	70,5	60,5
III b	a	45,0	50,0	41,5
	b	50,0	52,0	54,0
	c	58,0	69,3	65,3
III c	a	34	48,5	35,0
	b	50	58,0	55,0
	c	56	62,0	68,0
III d	a	24	44,5	34,8
	b	49	54,7	56,0
	c	53	55,5	66,5
III c	a	90	78,12	72,07
	b	90	82,35	73,12
	c	100	88,04	87,05
Martor	-	90	-	-

* a = 0,056 b = 0,028 c = 0,014

După cum se poate observa din datele prezentate în tabelul 1 deși randamentul variază în limite largi 54-81%, reacția pare a fi generală, permițând sinteza într-o singură etapă a unor flavanone de interes biologic.

Activitatea biologică a compușilor III a-e a fost testată pe cariopse de grâu (Triticum aestivum L.) soiul Fundulea 29. Efectul substanțelor testate a fost apreciat după capacitatea și viteza de germinare a cariopselor și după dinamica creșterii plantelor. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.

Efectele inhibitorii constatate după testările preliminare, foarte pronunțate în cazul compusului III d, au determinat continuarea cercetărilor în vederea stabilirii unei posibile acțiuni citostatice sau antimicrobiene.

Concluzii

S-au sintetizat noi flavanone pe calea reacției Mannich într-o singură etapă în condiții experimentale blânde.

Structura compușilor sintetizați a fost confirmată prin metode analitice și spectrale.

Testarea preliminară a activității biologice a noilor compuși (pe cariopse de grâu) a confirmat o posibilă activitate pesticidă sau bacterială.

Bibliografie

1. LOCKHART, J.M., Chromenes, Chromanones and Chromones, G.P. Ellis, John Wiley & Sons, New York, 1977, p. 225
2. KALLAY, F, JANSZO, G., Flavonoids and Bioflavonoids, eds, Akademiei Kiado, Budapesta, Elveția, Amsterdam, 1982, p. 133
3. TRAMONTINI, M. Synthesis, 1973, p. 703, 775
4. CAȘCAVAL, Al., Synthesis, **4**, 1983, p. 579
5. CAȘCAVAL, Al., Synthesis, 1984, p. 277-278
6. FÂNARU, ADRIANA, 4-Cromanone-sinteză și proprietăți, Referat în cadrul tezei de doctorat, Univ. "Al. I. Cuza" Iași, 1992, p. 25

Intrat în redacție: 18. 03. 1997

REVISTA DE CHIMIE VĂ OFERĂ PAGINI DE PUBLICITATE

DANIELA ȘUTEU
CARMEN PĂDURARU
ROMEO IULIAN OLARIU

Utilizarea materialelor celulozice în depoluarea apelor reziduale

C.Z.: 661.728

The celulosic sorbents modified with reactive dyes can be used as ligand for removal the poluants ions metalic by complecsation (Cu^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+} and Ni^{2+}) from waste waters. The natural celulosic sorbents are ecological sorbents of new type.

Dezvoltarea tehnologiilor moderne a dus la apariția unor produse poluante, deosebit de complexe, de natură organică și anorganică.

Problema depoluării apelor reziduale este de reală actualitate, în contextul eliminării produselor de risc ecologic, în conformitate cu normele ECOTOX, elaborate de organismele abilitate ale Comunității Europene.

Celuloza modificată chimic și celuloza din materiale naturale, neconvenționale, constituie un tip de sorbent eficient în reținerea moleculelor voluminoase de coloranți.

Legăturile chimice și fizice prin care se realizează sorbția coloranților pe acest tip de sorbent sunt puternice, materialul nou obținut prezentând stabilitate ridicată la desorbția cu diverși solvenți organici și anorganici a colorantului.

Acest lucru a implicat utilizarea materialelor celulozice modficate cu coloranți ca adsorbenți de afinitate cu aplicații în cromatografia de bioafinitate (analiza amestecurilor de proteine și enzime) sau pentru reținerea prin complexare a ionilor metalelor grele din apele uzate.

Reținerea ionilor metalici pe sorbenți celulozici modificați cu coloranți este posibilă doar în cazul coloranților care conțin în moleculă unități structurale susceptibile de a forma complecși cu ionii metalelor tranziționale. Corespund acestei cerințe coloranții care conțin grupe funcționale hidroxil, carboxil, aminice, în poziții o, o' față de cromoforul azo sau coloranți cu grupe o, o' sau peri-hidroxilice, hidroxilice și aminice, hidroxilice și carboxilice.

Coloranții reactivi monoclortriazinici bifuncționali (exemplu Roșu Brilliant HE-3B figura 1a) întrunesc condițiile structurale de liganzi penrtu complecșii metalici (fig. 1b).

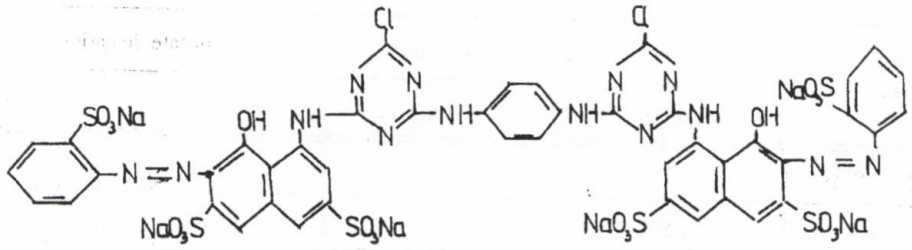


Fig. 1a. Structura colorantului reactiv Roșu Brilliant HE-3B

Ing. DANIELA ȘUTEU și chim. CARMEN PĂDURARU, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași; chim. ROMEO IULIAN OLARIU, Universitatea "Al. I. Cuza", Iași

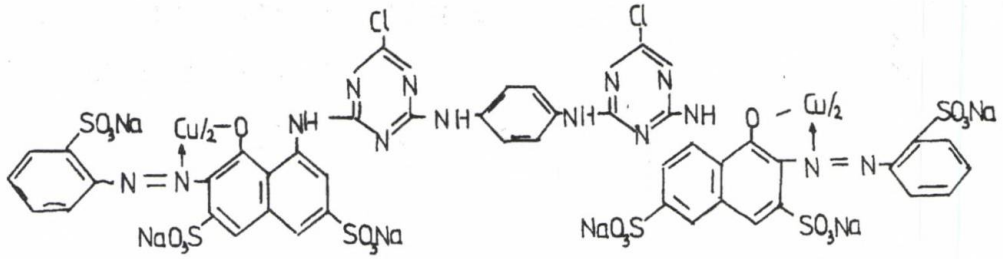


Fig. 1b. Structura complexului Cu^{2+} - colorant reactiv Roșu Brilliant HE-3B

Complexarea ionilor metalici depinde de natura colorantului folosit, temperatură, *p*H-ul soluției, natura ionului.

Partea experimentală

S-a studiat ca sorbent celuloza aminoetil (AE) impregantă cu colorant reactiv Roșu Brilliant HE-3B, iar ca ioni metalici poluanți: Cu^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+} și Ni^{2+}.

Modificarea celulozei cu colorant s-a realizat prin sorbție statică la temperatura de 25°C, *p*H neutru și timp de contact soluție - celuloză AE de 36 h (5 g celuloză s-au echilibrat cu 200 mL soluție colorant 0,1 g/L) [1,2].

Cationii s-au aflat în soluție apoasă (1200 mg cation / L soluție), sub formă de săruri: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; $Pb(NO_3)_2$; $HgCl_2$ și $NiSO_4 \cdot 7H_2O$.

Un gram de sorbent a fost supus agitării timp de două ore cu soluția sării. Raportul material - soluție a fost menținut la 1:50. După atingerea echilibrului substratul este filtrat iar filtratul este supus analizei cantitative [3].

Rezultate și discuții

Datele obținute (exprimate în mg/g sau procent reținut R%) sunt prezentate în tabelul 1.

Determinarea cantitativă a ionilor metalici adsorbiți s-a efectuat diferențiat:

- Cu^{2+} prin titrarea iodometrică și absorbție atomică [6];
- Pb^{2+} prin absorbție atomică și titrare complexonometrică în prezență de xilenolorange, la pH = 5-6 [6];
- Hg^{2+} prin titrare complexonometrică în prezență de xilenolorage după precipitarea ionilor Cl^- cu soluție de $AgNO_3$ [6];
- Ni^{2+} prin absorbție atomică.

Desorbția cationului metalic se face cu soluție de acid (1M) care are anionul comun cu sarea. Suportul astfel regenerat se poate utiliza pentru o nouă adsorbție. Repetarea ciclurilor sorbție - desorbție se poate continua până la apariția primelor pierderi de colorant din sorbent, ca urmare a distrugerii legăturii dintre colorant și suport (fig. 2) [4-5].

În acest moment sorbentul se scoate din circuit și se colectează în vederea studierii dacă poate fi utilizat ca material de combustie.

Tabelul 1

ADSORBȚIA UNOR SĂRURI METALICE PE CELULOZĂ AE CU COLORANT REACTIV ROȘU BRILLIANT HE-3B

Sare	Concentrația cationului metalic (mg/L)		Cantitate de cation adsorbit	
	Inițial	Final	R %	mg/L
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	1200	4,8	99,6	1195,2
$Pb(NO_3)_2$	1200	16,8	98,60	1183,2
$HgCl_2$	1200	677,0	43,58	523,00
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	1200	410,0	65,83	790,00

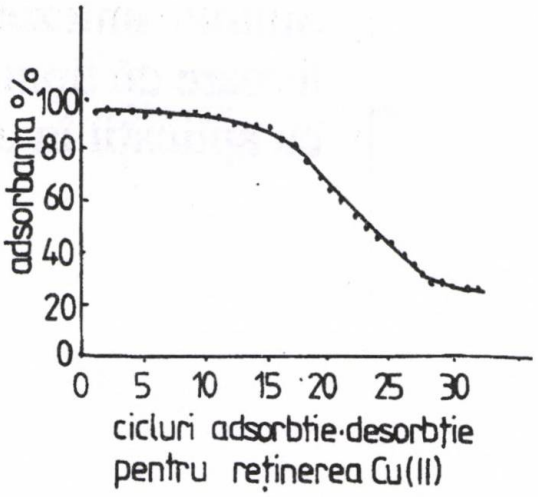


Fig. 2. Repetarea ciclurilor sorbție-desorbție

Concluzii

1. Datele obținute pe celuloze sintetice sunt piste de plecare în utilizarea materialelor celulozice naturale, sorbenți ecologici (miez de dovleac 45% celuloză [7] cu R % Cu^{2+} = 69,65 la *p*H = 5,5) în depoluarea apelor reziduale.

2. Reținerea ionilor metalici toxici cu ajutorul sorbenților celulozici modificați cu coloranți asigură posibilitatea depoluării apei și a menținerii echilibrului ecologic al biotopurilor vegetale și animale.

Bibliografie

1. ȘUTEU, D., BÎLBĂ, D și NACU, Al., Celuloză și hârtie, 4, 1996, p. 35
2. ȘUTEU, D., BÎLBĂ, D. și CRISTIAN, Gh., Cell. Chem. and Technol., 1998, sub tipar
3. SHUKLA, S.R., SAKHORDANDE, V.D., Dyes and Pigments, 17, 1991, p. 11
4. SHUKLA, S.R., SAKHORDANDE, V.D., Dyes and Pigments, 17, 1991, p. 101
5. SHUKLA, S.R., SAKHORDANDE, V.D., J. of Appl. Polym. Sci., 42, 1991, p. 829
6. LITEANU, C., Chimie Analitică Cantitativă, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1964
7. ROZMARIN, Gh., POPA, V.O., IVĂNOIU-GROVU, M. și DONIGA, E., Chimia compușilor macromoleculari și chimia lemnului. Metode de analiză, 1984

Intrat în redacție: 28.V. 1998

MIRELA GHEORGHIȘOR

Studiul sintezei unor sisteme ternare de tipul $Hg_{1-x}Mn_xTe$ cu aplicații în optoelectronică

C.Z.: 546.7

Diluted magnetic semiconductors of the $Hg_{1-x}Mn_xTe$ type are interesting for several distinct reasons. Their ternary nature gives us the possibility to modify the lattice constants and band parameters, by varying the composition of the material. The substitutional Mn atoms in the HgTe lattice are characterized by highly efficient electroluminescence, which makes $Hg_{1-x}Mn_xTe$ semiconductors important in the context of optical flat panel display applications.

Sistemele ternare de tipul $Hg_{1-x}Mn_xTe$ prezintă interes științific și aplicativ datorită proprietăților optice, electrice și magnetice pe care aceasta le prezintă.

Compozițiile ternare ale acestor sisteme aparțin clasei de materiale denumite semiconductori semimagnetici. Semiconductorii semimagnetici prezentați de asemenea ca semiconductori magnetici diluați sunt materiale semiconductoare ale căror proprietăți magnetice sunt date de atomul substituțional [1]. Atomii de mangan substituționali în structura HgTe sunt caracterizați de electroluminescență mărită ceea ce face ca importante materiale de tipul $Hg_{1-x}Mn_xTe$ să prezinte aplicații în domeniul optic.

Caracteristic benzii structurale în semiconductorii semimagnetici $Hg_{1-x}Mn_xTe$ față de compușii de bază HgTe este efectul nivelului $3d^5$ al manganului. Acesta conduce la noi tranziții intra-Mn^{++} în vecinătatea a 2,2 eV care domină proprietățile optice ale materialelor $Hg_{1-x}Mn_xTe$ la diferite valori ale lui "x" și sunt răspunzătoare de caracteristicile de culoare, roșu intens în acest domeniu de compoziție [2].

Prezența ionilor de mangan în acești semiconductori conduce la o interacțiune modificată dintre electronii sp și electronii d asociați ai Mn^{++}, rezultând o mare despicare Zeeman a nivelelor electronice. Această amplificare selectivă a proprietăților de spin duce la noi efecte cum sunt: rotație Faraday foarte mare, tranziții datorate câmpului magnetic indus metal-izolator și formare de polaroni limită.

Sistemele ternare sunt utilizate în mod frecvent pentru a modifica diferite proprietăți cum sunt: banda interzisă și constanta de rețea ale sistemelor binare când se obțin materiale cu proprietăți distincte [3]. Natura ternară dă posibilitatea ca structura rețelei cristaline și parametrii benzii energetice să varieze în funcție de compoziția materialului [4].

Scopul prezentei lucrări a fost:

a) studiul sintezei materialelor ternare $Hg_{1-x}Mn_xTe$ direct din elemente pentru obținerea anumitor valori ale lui "x".

b) verificarea compoziției chimice reale față de cea teoretică prin analiza chimică elementară și prin difracție de raze X.

c) studiul în sistemele Hg-Mn-Te a relației dintre compoziția acestor materiale și proprietățile lor.

Chim. MIRELA GHEORGHIȘOR, Institutul de Cercetare și Producție Materiale Ultrapure și Semiconductoare București

Partea experimentală

Materiile prime utilizate pentru sinteza $Hg_{1-x}Mn_xTe$ au fost: mercur (Hg), mangan (Mn), și telur (Te) cu un conținut în substanța de bază nu mai mic de 99,99% procente gravimetrice.

Pentru obținerea purității corespunzătoare, la MATPUR S.A. - materiile prime se purifică astfel:

- mercur: purificare chimică urmată de triplă distilare în vid;
- mangan: purificare chimică urmată de distilare în vid;
- telur: purificare chimică urmată de topire zonală în hidrogen sau gaz inert.

Sintezele au loc în fiole din cuarț cu diametrul de 11 mm, vidate la 10^{-5} torri și grafitizate. Elementele chimice mangan și telur sunt supuse decapării în soluție HCl: etanol = 1:10 în vederea înlăturării impurităților. Elementele au fost cântărite în proporții stoichiometrice corespunzătoare valorii lui "x" (0,125) la cantități totale de 10; 15 și 20 g. Pentru omogenizarea topiturilor se folosește o agitare prin vibrație. Temepratura la care s-a realizat sinteza a fost de 800°C.

Pentru purificarea metalelor s-au utilizat electrolizoare proiectate și executate la MATPUR S.A. și generatoare tip ZEZ N.P. - Praha modificate.

Fiolele din cuarț încărcate cu cantități stoichiometrice au fost vidate la 10^{-5} torri pe un agregat de vid model VTP-88/a.

Sinteza a fost realizată într-un cuptor vertical prevăzut cu bucla de control a temperaturii (fig. 1).

Pentru a pune în evidență formarea soluțiilor solide $Hg_{1-x}Mn_xTe$ s-a folosit analiza difractometrică cu raze X. În acest scop s-a utilizat un difractometru DRON-3.

Avantajul metodei de sinteză direct din elemente consntă în absența componentelor auxiliare care pot influența compoziția și puritatea materialelor și proprietățile produșilor de reacție.

Acest lucru este evidențiat de analiza conținutului de impurități făcută prin metoda semicantitativă a ultimelor linii rezultatele fiind prezentate în tabelul 1.

Comparând conținutul de impurități determinate în materialele ternare sintetizate HNT3-HMT 7 prezentate în tabelul 1 cu cel din elementele primare se constată că materialele ternare sintetizate au un conținut de impurități comparabil cu cel al materiilor prime inițiale.

Determinarea compoziției stoichiometrice a materialelor $Hg_{1-x}Mn_xTe$

Evaluarea stoichiometriei materialelor ternare oferă informații despre valoarea medie a fracției molare "x" precum și a excesului, respectiv deficitului de telur și mercur care apar în timpul sintezei acestora.

Se cântărește o probă (0,5 g). Se tratează cu 10 mL HCl concentrat și câteva picături HNO_3. Se încălzește pe baia electrică până la dizolvarea probei și limpezirea soluției. Se aduce la balon cotat de circa 250 mL.

Determinarea analitică a mercurului, manganului și telurului s-a efectuat conform metodelor prezentate în lucrările de specialitate [5,6].

Tabelul 1

CONȚINUT DE IMPURITĂȚI ÎN $Hg_{1-x}Mn_xTe$ (HMT) DUPĂ SINTEZĂ

Proba / Impuritati	HMT3	HMT4	HMT5	HMT6	HMT7
Fe	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$
Au	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$
Cr	$< 3*10^{-3}$	$< 3*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$
Mg	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$
Ni	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$
Cu	$< 1*10^{-4}$	$< 1*10^{-4}$	$< 1*10^{-4}$	$< 1*10^{-4}$	$< 1*10^{-4}$
Zn	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$	$< 1*10^{-3}$
Ag	$< 1*10^{-4}$	$< 1*10^{-4}$	$< 1*10^{-4}$	$< 1*10^{-4}$	$< 1*10^{-4}$
Pb	$1*10^{-3}$	$1*10^{-3}$	$1*10^{-3}$	$1*10^{-3}$	$1*10^{-3}$

Observație: semnul < indică limita de detecție

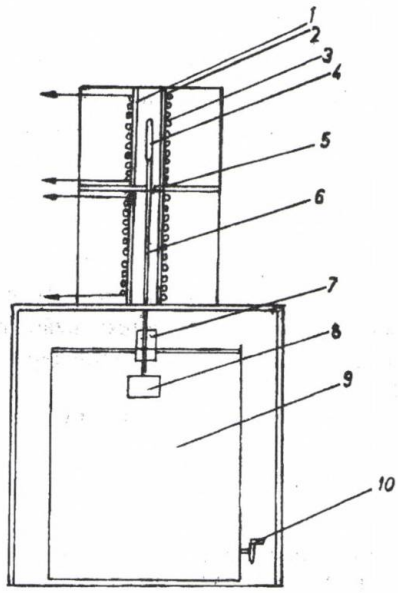


Fig. 1. Părțile componente ale instalației de sinteză a $Hg_{1-x}Mn_xTe$. 1-tub oțel inox; 2-tub de pirolan; 3-rezistență electrică; 4-fiolă din cuarț; 5-separator termic din cuarț; 6-tub din cuarț; 7-mecanism de ghidare; 8-plutitor; 9-apă deionizată; 10-biuretă

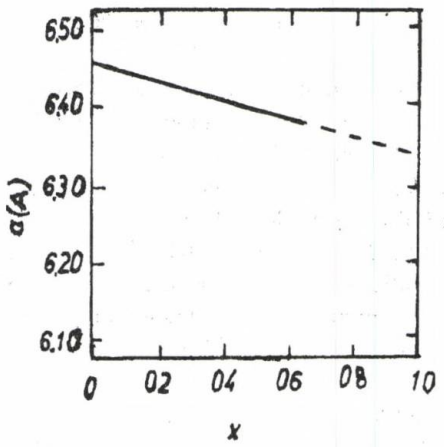


Fig. 2. Variația parametrului de rețea în funcție de compoziția manganului pentru $Hg_{1-x}Mn_xTe$

Rezultate și discuții

Din datele prezentate în tabelul 2 rezultă că în toate cazurile apare la sinteză o îmbogățire a aliajului în telur și o pierdere de mercur, lucru care s-a constata și vizual.

Pierderea de mercur și apariția excesului de telur în timpul sintezei conduce la recomandarea de a se lucra cu un exces de mercur în sinteză pentru a se compensa pierderea.

De acest lucru s-a ținut seama la probele HMT6 și HMT7 din tabelul 2 unde s-a lucrat cu un exces de mercur de 1%, abaterea compoziției reale față de cea teoretică încadrându-se în eroarea metodei de ±2%.

Tabelul 2

ABATEREA COMPOZIȚIEI REALE FAȚĂ DE CEA TEORETICĂ PENTRU $Hg_{1-x}Mn_xTe$ (HMT) pentru x=0,125

Proba	Hg % ,abatere	Mn %, abatere	Te %, abatere
HMT3	7,5	2,7	3,8
HMT4	6,7	1,1	4,6
HMT5	3,5	0,9	3,6
HMT6	1,3	0,2	1,5
HMT7	0,8	0,6	0,2

Tabelul 3

FRACȚIA MOLARĂ CALCULATĂ DIN DATELE DE ANALIZĂ PENTRU $Hg_{0,875}Mn_{0,125}Te$

Proba	x mol/mol	abatere %
HMT3	0,213	0,088
HMT4	0,298	0,173
HMT5	0,207	0,082
HMT6	0,159	0,034
HMT7	0,157	0,032

Pe baza datelor din tabelul 2 s-a optimizat durata de palier a tratamentului termic de sinteză. Din datele tabelului 2 s-a calculat valoarea medie a lui "x" pentru cele 5 probe rezultatele fiind prezentate în tabelul 3.

În limitele a ±0,1% s-a situat valoarea medie a lui "x" pentru probele analizate.

Prin analiza de difracție de raze X s-a pus în evidență formarea soluțiilor solide în serie completă ai căror parametri de rețea variază liniar cu compoziția în mangan în concordanță cu legea Vegard (fig. 2).

Caracteristic sistemelor ternare $Hg_{1-x}Mn_xTe$ este prezența manganului care conduce la obținerea unor proprietăți optice și magnetice care fac ca aceste materiale să poată fi utilizate pentru: detectori IR cu lungimi de undă 3-5 μm și 8-12 μm; obținerea de suprafețe plane cu afișaj electroluminescent; surse cuantice laser; dispozitive optice izolatoare și conductoare pentru modulația optică și conductori optici.

Concluzii

Studiul sintezei unor semiconductori ternari $Hg_{1-x}Mn_xTe$ cu aplicații în optoelectronică s-a realizat pentru o valoare stabilită a lui "x" de 0,125 la o temperatură de circa 800°C.

S-a elaborat o metodă de analiză chimică elementară a semiconductorilor ternari $Hg_{1-x}Mn_xTe$.

Prelucrarea rezultatelor obținute a sugerat ideea de a se lucra cu un exces de 1% mercur pentru o precizie bună (abateri standard mici) cât și o exactitate a metodei de sinteză adoptate.

Un studiu aprofundat asupra variației proprietăților optice, electrice și magnetice în funcție de compoziție în sistemul ternar Hg-Mn-te poate conduce în final la obținerea unor materiale cu caracteristici prestabilite.

Bibliografie

1. GOEDE, O. și HEIMBRODT, Phys. Status Solidi **B 146**, 11, 1988
2. VACLEVSKI, B.L. și SKUMS, V.F., Neorganiceskie Materiali, **26**, nr. 3, 1990, p. 536
3. FURDYNA, J.K., J. Vac. Sci. Technol., **A4**, 1986, p. 2002
4. YODER-SHORT, D.R., DEBSKYA, U. și FURDYNA, J.K., J. Appl. Phys., **58**, 1985, p. 4056
5. TREADWELL, F.P., Manuel de Chimie Analitique, Paris, 1961, p. 117, 159
6. LITEANU, C., Chimie analitică cantitativă, 1968, p. 350, 605

Intrat în redacție: 18 I 1995

GHEORGHE SEMENESCU
GABRIELA IONIȚĂ

Considerații privind interpretarea voltamogramelor ciclice în general și mecanismul polarografiei în particular

C.Z.: 545.33

The model "double mixed electrode layer" presents an interpretation variant for the cyclic voltamogram (in general) and for the polarography mechanism (in special), from the point of view of the interface charge transfer phenomena, mediated by the solution donor-acceptor "impurities". The current steps and peaks, characteristic to the cyclic voltamograms, are given a concrete physical significance. The paper accredits the idea of the nitrogen free electron pairs, from the amino groups, involvement in charge transfer phenomena, as a support for the electron conduction through biostructured systems. The discussions are focused on the cyclic voltamograms associated to some electrochemically active organic compounds.

Proporționalitatea dintre "curentul limită" de difuzie și concentrația de volum constituie baza polarografiei. Partea esențială a instalației o constituie electrodul picurător de mercur. Soluția de analizat este diluată într-un electrolit indiferent, ai cărui ioni nu participă la transferul de sarcină numit electrolit de bază, sau fond electrolitic. Se consideră că transportul curentului este asigurat prin migrația ionilor electrolitului indiferent, în timp ce transportul speciei reactive se efectuează prin difuzie pură [1].

Între electrodul picurător de mercur (puternic polarizabil) și electrodul de mercur (practic nepolarizabil) se impune o diferență de potențial crescătoare și, ca răspuns, prin interfața picătură de mercur/soluție, se scurge un curent de 10^{-7}-10^{-9} A. La electrodul picurător de mercur potențialul electrodului este modificat liniar cu timpul, iar atunci când sunt atinse diferitele potențiale reversibile de electrod, pentru speciile ionice din soluție, curentul înregistrează salturi bruște.

"Potențialul de semiundă " este caracteristic ionului, iar înălțimea "treptei polarografice" este asociată cu concentrația acestuia în soluție. Se consideră că, pentru ionul simplu metalic din soluție, specia redusă este atomul metalic în soluția de mercur (amalgam diluat), astfel că potențialele reversibile nu sunt cele caracteristice metalelor pure.

Sub aspect teoretic fenomenele asociate tehnicii polarografice sunt bine caracterizate, inclusiv în ceea ce privește caracterul cantitativ al metodei.

În ultimii ani, literatura de specialitate reflectă multă preocupare legată de dozarea unor substanțe organice (neutre din punct de vedere electric) prin tehnica polarografică.

Dacă polarografierea cationilor metalici nu ridică probleme legate de semnificația potențialului de semiundă sau de aspectele cantitative privind esența și mărimea curentului limită, în cazul polarografierii substanțelor organice apar unele întrebări. Astfel:

Dr. chim. GHEORGHE SEMENESCU și chim. GABRIELA IONIȚĂ, Universitatea din Pitești

a) Polarografia este percepută ca o tehnică prin excelență electrochimică. Curentul limită este asociat cu fluxul de ioni în stratul de difuzie favorizat, în cazul cationilor, de formarea amalgamului și o polaritate adecvată a catodului, la atingerea potențialului reversibil de electrod. Dacă substanța organică este neutră din punct de vedere electric atunci curentul limită în stratul de difuzie cui îi este asociat? În condițiile unui electrolit suport majoritar, prioritar activ din punct de vedere electrochimic, și în condițiile în care formarea unui amalgam cu o substanță organică este neverosimilă atunci care sunt motivele migrării către electrodul picurător de mercur a unor substanțe neutre din punct de vedere electric? Lucrurile se complică și mai mult dacă se iau în considerare și fluxurile de "contraioni" de la electrodul "nepolarizabil".

b) Dacă un proces redox stă la baza metodei, atunci se ridică alte întrebări.

Pe doi electrozi identici de mercur, aceeași substanță organică trebuie să se oxideze la anod și să se reducă concomitent la catod, ori acest lucru este puțin probabil. Ar însemna, într-o variantă, ca forma oxidată la anod să ajungă instantaneu la celălalt electrod, electrolitul suport fiind indiferent. Dar chiar dacă s-ar admite numai un proces de oxidare la anodul picurător de mercur, în condițile în care formarea unui amalgam al substanței oxidate este neverosimilă, atunci de ce trebuie luat în calcul numai curentul limită asociat speciei reduse. Se întâlnesc și interacționează între ele cele două fluxuri de specii? Care este procesul de reducere la catod? Este polarografia un fenomen înțeles, are ea un mecanism unitar?

Scopul lucrării și ipotezele de lucru

Lucrarea încearcă să explice mecanismul de electrod în tehnica polarografică în baza unor fenomene cu transfer de sarcină [2,3]. Aceasta se face indirect, luând în considerare ceea ce este comun electrozilor de Hg și Pt și extrapolând fenomenele de la interfața platină/electrolit la cea mercur/electrolit. Studiul fenomenelor electrochimice oscilante în jurul potențialului în circuit deschis au evidențiat capacitatea de autoorganizare a electrolitului (inclusiv a moleculelor de solvent) în condiții specifice suprapotențialului aplicat, cu efecte importante asupra mărimii "curenților de încărcare" [4]. A fost acreditată, cu această ocazie, ideea unor posibile reconsiderări ale aspectelor mecanistice legate de tehnica polarografică.

Se pleacă de la ideea că, pe fondul unui electrolit suport majoritar, anumite impurități din soluție (ioni sau substanțe neutre, electrochimic active), capabile să scadă energia de activare necesară procesului cu transfer de electron la interfață, joacă rol esențial în fenomenul interfacial și efectul lor poate fi evaluat cantitativ. Aceasta poate explica unitar fenomenele de interfață asociate voltametriei în general și tehnicii polarografice în special.

Premise teoretice

1. Se admite o diferență netă între structura omogenă a interfeței mercur/electrolit și cea heterogenă de la interfața solid/electrolit, privită la scară microscopică [2]. De aici, inoportunitatea extrapolării, fără discernământ, a fenomenelor de la interfața mercur/electrolit la cea solid/electrolit.

2. Solventul joacă un rol important în fenomenele asociate electrolitului interelectrodic [4], în circuit închis. Doar pentru simplificarea prezentărilor s-a făcut abstracție de fenomenul de solvatare a ionilor [2, 3, 5]. Având în vedere rezultatele și modelele prezentate în [2, 4] se impun precizări suplimentare legate de rolul moleculelor de solvent în fenomenologia interfacială. Este acum posibilă o prezentare exactă a structurii "stratului dublu mixt de electrod". Astfel, în baza rezultatelor din [4], modelele grafice definitive, imaginate pentru interfața cu electrolitul, sunt:

A. În circuit deschis:

a) Pentru interfața heterogenă solid/electrolit, modelul de "strat dublu mixt de electrod"[5] este modelul adecvat. El are la bază următoarele premize (fig.1):

- Interfața metal/electrolit este de fapt o interfață metal-oxid/ electrolit, heterogenă la scară microscopică [5].
- Suprafața solidului (oxidului) este hidratată în cazul soluțiilor apoase [4].
- Ionii din soluție sunt și ei, mai mult sau mai puțin hidratați (funcție de tipul, sarcina și volumul lor). În circuit deschis (la echilibru) anionii A și cationii C se pot adsorbi pe centrii superficiali activi ai anodului. Astfel:
- ionii adsorbiți specific (contact adsorbiți), A_S, CS, se consideră total integrați în suprafața solidă, modificând configurația structurală superficială a acesteia (de fapt o altă interfață) (fig. 1) (I) (pentru adsorbția specifică a anionilor).
- ionii cu oarecare afinitate chimică pentru centrii superficiali activi reușesc să se debaraseze de molecula de solvent din stratul de hidratare și interacționează cu substratul printr-o singură moleculă de apă (cea din stratul de solvatare a oxidului), puternic polarizată [4]. Planul centrilor acestor ioni este PHI (fig. 1) (II).

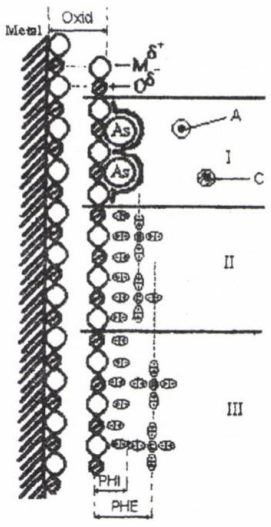


Fig. 1. Structura eterogenă a interfeței metal- oxid/electrolit în viziunea modelului de strat dublu mixt de electrod

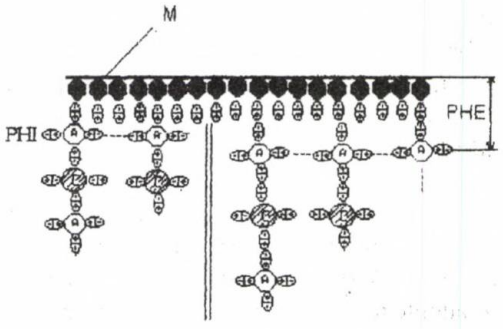


Fig. 2. Structura omogenă a interfeței mercur/ electrolit

- ionii cu afinitate chimică redusă pentru centrii superficiali activi ai substratului vor interacționa cu suprafața prin intermediul celor două molecule de apă stabilizate dipolar [2,4] (cele din sferele de hidratare ale substratului și ionului). Planul centrilor acestor ioni este PHE - (fig. 1) (III).

Dacă centrii superficiali activi acceptori ai suprafeței sunt blocați prin adsorbția de contact a anionilor A_S atunci suprafața a trecut, din mixt-selectivă într-una ideal cation selectivă (fig. 1 (I)) [6,7].

Invers, în cazul adsorbției de contact a cationilor C_S.

Funcție de modul de interacție a ionilor cu noua interfață, la nivelul PHE sau PHI, este aplicabil fie modelul lui Gouy Chapman, fie modelul lui Stern.

Dacă nu există adsorbție specifică și ambele tipuri de ioni sunt active superficial la nivelul PHI (fig. 1-II), interfața este caracterizată printr-un potențial mixt de electrod [6,7]. Este aplicabil modelul lui Stern, ca un caz particular (după cum domină cationii sau anionii în PHI).

Dacă există adsorbție specifică și nu există interacții la nivelul PHI, ci numai la nivelul PHE este aplicabil modelul Gouy Chapman. La fel, în absența adsorbțiilor specifice și în absența interacțiilor la nivelul PHI, este aplicabil modelul Gouy Chapman după cum domină în PHE cationii sau anionii (fig 1-III).

b) Pentru interfața omogenă Hg/electrolit, luarea în considerare a moleculelor din sfera de hidratare conduce, în baza rezultatelor din [4], la o variantă finală a modelului simplificat prezentat în [2]. Premisele de la care se pleacă sunt următoarele (fig. 2):

- Suprafața mercurului este omogenă și individualizează atomi metalici, M cu afinitate chimică mare pentru anioni.

- Ea este, de asemenea, hidratată.

- Ionii din soluție sunt hidratați și pot interacționa cu suprafața metalică astfel:

- selectiv, sunt adsorbiți anionii hidratați, care vor interacționa cu suprafața metalică fie prin intermediul unui strat bimolecular de apă, stabilizat dipolar (PHE fig. 2 (II)), fie prin interacții la nivelul PHI (fig. 2 (I)). Anionii contact adsorbiți sunt cazuri speciale și oricum ei ar fi incompatibili la interfață cu cationii polarografiați.

- cationii, sosiți în "tandem" la interfață [5] formează straturi alternative ce interacționează cu anionii din PHE sau PHI, cel mai probabil prin straturi bimoleculare de apă stabilizată dipolar [2].

Acest aranjament interfacial limitează drastic transferul de sarcină, prin efectul invers al stratului din eșalonul următor.

Trecerea cationilor în PHE sau PHI necesită o energie de activare mare, determinată de etapa de deshidratare, într-un aranjament mai special (strat bimolecular, foarte bine stabilizat, respectiv moleculele de apă anticâmp orientate), de interacția ionică puternică cu stratul anionic din eșalonul al treilea și bineînțeles de necesitatea inversiei de straturi.

B. În circuit închis, în regim dinamic:

a) Pentru interfața solid/electrolit (fig. 1) sub acțiunea unor suprapotențiale crescătoare (în valoare absolută), este valabil modelul "interfeței mobile" [4]. La suprapotențiale mari, în zona adiacentă solidului, apar mai întâi interacții specifice între ioni de semn contrar, mediate printr-o moleculă de apă, și apoi, interacții între ioni de același fel, cu efect cooperant în distrugerea "intramoleculară" a stratului de

oxid [4,5]. Caracterul heterogen al interfeței face ca structurarea interelectrodică a soluției (în câmp) să fie ușor adaptabilă stimulului [5].

b) Pentru interfața Hg/electrolit (fig.2) [2] există două posibilități, în funcție de semnul suprapotențialului aplicat.

- Activarea cationilor din soluție, prin accesul la nivelul PHI, necesită suprapotențiale negative foarte ridicate, corespunzător unei energii de activare apreciabile necesară pentru inversia straturilor de apă și în special pentru inversia straturilor alternative de ioni din zona adiacentă, structurată, a interfeței (fig.2). Numai astfel cationii cu, caracter acceptor, din soluție pot accede la suprafața metalică polarizată negativ, cel puțin la nivelul PHI, pentru mijlocirea transferului de sarcină la interfață [2].

Doar surprinderea unor "impurități" cu caracter acceptor mai puternic (cationi de alt tip), prezenți accidental sau voit în soluție și implicit în zona structurilor interfeței, ar putea micșora această energie de activare, cu atât mai amplu cu cât concentrația lor ar fi mai mare.

- Activarea anionilor din soluție se face prin aplicarea unor suprapotențiale pozitive. Este ușor de intuit (fig. 2 (II)) că pentru aceasta este nevoie de valori mai mici ale suprapotențialului corespunzător energiei mici de activare necesară doar inversiei și eliminării uneia din moleculele de apă, ca interacția cu mercurul să fie la nivelul PHI. La fel de important este rolul "impurităților" donoare prezente în soluție, care să posede o energie de activare mai mică și care, propoțional cu concentrația lor, să favorizeze transferul de sarcină și creșterea curentului până la "curentul limită" (fig. 18).

Prin urmare:

- Pentru asigurarea transferului interfacial de sarcină este necesar ca speciile ionice cu caracter acceptor sau donor să interacționeze cu suprafața mercurului cel puțin la nivelul PHI și să fie posibilă închiderea circuitului. Un rol foarte important îl au "impuritățile" din soluție ce pot scădea energia de activare asociată transferului de sarcină. Activarea cationilor necesită energii de activare mari și se face la suprapotențiale negative mari pe când activarea anionilor necesită suprapotențiale pozitive mai mici.

- În cazul dozării "impurităților" cationice, procesele cu transfer de sarcină, la nivelul PHI nu presupun, cu necesitate, descărcarea cationului metalic pe electrod (cu formare a amalgamului) [6,7]. Amalgamarea este posibilă la creșterea suprapotențialului corespunzător interacției directe a anumitor cationi cu mercurul metalic. Ea apare cu siguranță ca un fenomen secundar doar după atingerea curentului limită și cel mai probabil, odată cu apariția treptelor polarografice ulterioare. Dacă transferul interfacial de sarcină ar putea fi mediat de substanțe organice conținând elctroni π sau atomi cu perechi de electroni neparticipanți, antrenabile în astfel de fenomene, atunci amalgamarea ar deveni o noțiune lipsită de sens.

Aparatură și mod de lucru

A fost utilizat un sistem electrochimic Princeton Applied Research compus dintr-un potențiostat model 273A și un sistem de achiziție IBM PS2. A fost utilizată metoda voltametriei ciclice, în condiții staționare.

S-a lucrat cu o minicelulă de 10 ml, având ca referință un electrod de Ag/AgCl. Electrodul de lucru și contraelectrodul au fost identici (două fire de platină de 0,2 cm^2). Au fost testate soluții aerate, de diverse concentrații, de antipirină și derivați ai acesteia [4-aminoantipirina, N-(2,4dinitrofenil)-4-aminoantipirina, N-picril-4aminoantipirina, N- (3,4dioximetilen benzalidin) 4-aminoantipirina], anilină și doi aminoacizi (valina și asparagina) în acetonitril, pe suporți electrolitici de tetrafenil borat de potasiu, clorură de tetraetil amoniu și perclorat de litiu. Antipirina și derivații săi prezintă, în general, proprietăți analgezice, antipiretice, acesta fiind unul din motivele pentru care au fost luați în studiu [9].

Rezultate și discuții

Aranjamentele experimentale proiectate au avut în vedere investigarea fenomenelor cu transfer de sarcină la interfața Pt/electrolit și a rolului mediator al unor substanțe organice, neutre din punct de vedere electric, în astfel de fenomene. Se pleacă de la presupunerea că electronii p sau perechile de electroni neparticipanți din grupările funcționale —NH_2 sau —SH ale unor substanțe de interes biologic pot fi antrenate în fenomene cu transfer de sarcină, ca suport pentru conducția electronică prin sisteme biostructurate [2,5,6].

Având în vedere caracterul nobil al platinei și similitudinea, din punct de vedere structural, a interfețelor Pt/electrolit și Hg/ electrolit (fig. 2) s-a avut în vedere o tratare unitară a fenomenelor cu transfer de sarcină la nivelul celor două interfețe și o încercare de reconsiderare a mecanismului polarografiei în această viziune. A fost utilizată tehnica voltametriei directe sau ciclice pe sistemul Pt-Pt urmărindu-se efectul solventului, efectul electrolitului suport, efectul "impurităților" organice din soluție, surprinderea și explicarea unor procese de electrosinteză și posbilitatea de dozare a unor "impurități".

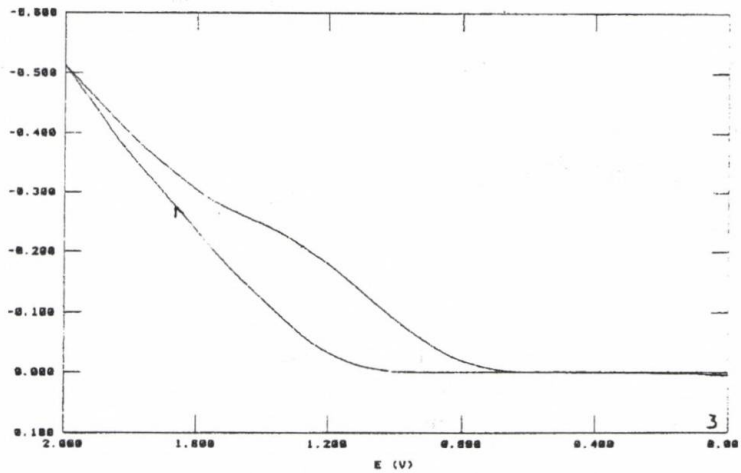


Fig. 3. Voltamograma ciclică trasată în electrolit suport realizat cu tetrafenil borat de potasiu

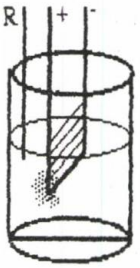


Fig. 4. Reprezentare simplificată a planului interelectrodic cu statut aparte

S-a pus accentul pe aspectul cantitativ al dozării "impurităților organice" și sub aspect calitativ pe cel al fenomenelor asociate.

1. Voltametrie ciclică în soluții de antipirină și derivați ai acesteia în acetonitril, pe suport electrolitic de tetrafenil borat de potasiu 10^{-2} M. În (fig. 3) este prezentată voltamograma trasată în electrolitul suport la o viteză de baleiere de 10 mV/s, în sens anodic. S-a observat o creștere liniară de curent în jurul potențialului de 1,1 V. Teste efectuate în aceleași condiții în soluție de antipirină și derivați ai acesteia (4-aminoantipirina, N-2,4-dinitrofenil-4-aminoantipirina sau N-picril-4-aminoantipirina) în acetonitril au fost jenate din cauza unor depuneri de produși de electrosinteză pe electrozi. Totuși, merită subliniat faptul că în cazul 4 aminoantipirinei, un produs de electrosinteză de culoare roz - roșcat (format cu participarea electrolitului suport) își face apariția pe anod, perpendicular pe planul interelectrodic. Într-o conjunctură greu de descris având în vedere dinamica parametrilor de lucru) și imposibil de imortalizat, acest produs de electrosinteză (sub formă de emulsie compactă prelungită) a atins spațiul interelectrodic, moment în care o secțiune roz-bombon, corespunzătoare planului interelectrodic, a împărțit imediat electrolitul din celulă în două părți (fig. 4)

Fără a face investigații asupra naturii produsului de electrosinteză, întâmplător, avem de a face cu un marker (un indicator colorat) pentru urmărirea unor fenomene din electrolitul test. Mai mult, în concordanță cu modelul de conducție electronică prin soluții de electroliți [2,4], nu există nici un dubiu asupra faptului că zona interelectrodică are un statut aparte din punct de vedere al structurării și funcționabilității în condiții de circuit închis. În condițiile indicate, o secțiune transversală prin celulă și zona interelectrodică este prezentată în figura 5, în care a reprezintă diametrul electrozilor, b zona structurată corespunzătoare imaginii din figura 2 și c zona restructurată (incluzând breșa d) pe calapodul distribuției sarcinilor la nivelul PHI (fig. 18).

2.Voltametria ciclică în soluții de antipirină și derivați ai acesteia în acetonitril, pe suport electrolitic de clorură de tetraetil amoniu 10^{-2} M (viteză de baleiere de 20 mV/s, în sens anodic). În figura 6 este prezentată voltamograma ciclică trasată în electrolitul suport, iar în figura 7 sunt prezentate comparativ voltamogramele trasate în soluții 10^{-2} M ale antipirinei (a) și ale unor derivați ai acesteia ca: 4-aminoantipirina (b), N-2,4dinitrofenil4aminoantipirina (c), N-picril-4aminoantipirina (d) pe același fond electrolitic. Experimente similare au fost efectuate pe 2-mercaptobenztiazol (a), S-2,4 dinitrofenil-2-mercaptobenztiazol (b) și S-picril-2mercaptobenztiazol (c) (fig. 8).

Observații:

- Singurul element semnificativ al voltamogramelor directe rămâne saltul liniar de curent caracteristic unei valori critice a suprapotențialului aplicat, η_{crit}.

- În cazurile din figura 7b și 8a acest prag este mult mai scăzut. Valoarea critică a suprapotențialului la care are loc creșterea liniară a curentului ar putea fi asociată cu o schimbare bruscă a rezistenței electrice a circuitului în zona de interfață [2-6]. Legat de deosebirile nete în ceea ce privește valoare suprapotențialului critic la diagramele din figura 7b și 8a, comparativ cu celelalte diagrame din figurile 7 respectiv 8, apare prezumția îndreptățită că, cel puțin în cele două cazuri (4-aminoantipirina și 2-mercaptobenztiazolul), la o valoare prag a lui η, perechile de electroni neparticipanți ai N și S din grupele funcționale —NH_2 și —SH ar putea fi antrenate în fenomene cu transfer interfacial de sarcină. Acesta ar fi

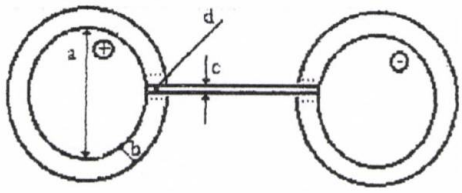


Fig. 5. Structura omogenă a interfeței mercur/ electrolit

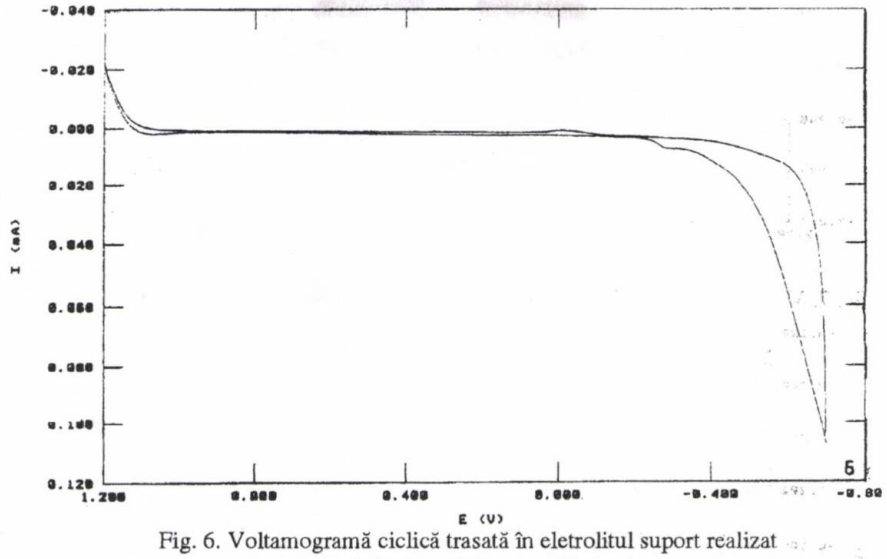


Fig. 6. Voltamogramă ciclică trasată în eletrolitul suport realizat pe bază de clorură de tetraetilamoniu

favorizat atât de posibilitatea adsorbției directe a unor astfel de molecule neutre pe suprafața platinei cât și de o polarizare adecvată a electrodului. Adsorbția directă a "impurităților" organice pe suprafața electrodului este proporțională cu concentrația lor în soluție, iar structurarea electrolitului în jurul anodului, caracteristică imaginii din figura 2, este puternic afectată în zona impurității (vezi breșa d - figura 5 și 18).

Cu această ocazie are loc și o modificare bruscă a rezistenței electrice interfaciale.

În ceea ce privește comportarea derivaților substituiți ai 4-aminoantipirinei și 2- mercaptobenztiazolului (fig. 7,8) există două posibilități:

a) Subtituentul, printr-un efect electronic, stabilizează perechile de electroni neparticipanți ai grupelor funcționale —NH_2 și —SH făcându-le indisponibile pentru transferul interfacial de sarcină, chiar în urma adsorbției directe a moleculelor pe anod; crește deci valoarea lui η_{crit}.

b) Impedimente de ordin steric fac ca grupările funcționale >NH și —S— să devină inaccesibile suprafeței anodului pentru asigurarea transferului interfacial de sarcină. Chiar dacă acest acces n-ar fi limitat, nu sunt excluse nici impedimentele de ordin steric în zona d a electrolitului (fig. 5) într-o structurare caracteristică imaginii din figura 1, datorate volumului mare al ionilor electrolitului suport.

- În cazul 4-aminoantipirinei se formează în zona anodului un produs solubil de electrosinteză (eventual un radical cu viață lungă) de culoare roșie, la început slab în zona anodului corespunzătoare planului interelectrodic, iar apoi, după atingerea "curentului limită", masiv, cu predilecție, în spațiul opus planului interelectrodic. Aparent are loc o difuzie pe extreme a produsului colorat în toată masa soluției dar o analiză atentă sugerează că acesta ar putea fi generat (pe anumite direcții) în masa electrolitului. Cum în mediu acid (HCl, H_2SO_4) 4-aminoantipirina devine slab colorată în roșu și cum caracterul acceptor al protonului ar trebui să constituie cauza apariției unei specii cu grupări cromofore, n-ar fi exclusă apariția acelorași grupări cromofore în timpul proceselor cu transfer de sarcină, foarte probabile în zona anodului.

3) Studii prin voltametrie ciclică în soluții de 4-aminoantipirină și derivați ai acesteia în acetonitril, pe fond electrolitic de 10^{-2} M $LiClO_4$.

În figura 9 sunt prezentate voltamogramele ciclice obținute comparativ pe electrolitul suport (a) și soluții 10^{-2} M de N-2,4-dinitrofenil-4-aminoantipirina (b), N-picril-4-aminoantipirină (c) și respectiv N-(3,4-dioxibenziliden-4-aminoantipirina (d) la o viteză de baleiere a potențialului de 20 mV/s raportat la cea obținută în soluție 0,125 M 4-aminoantipirină (fig. 10).

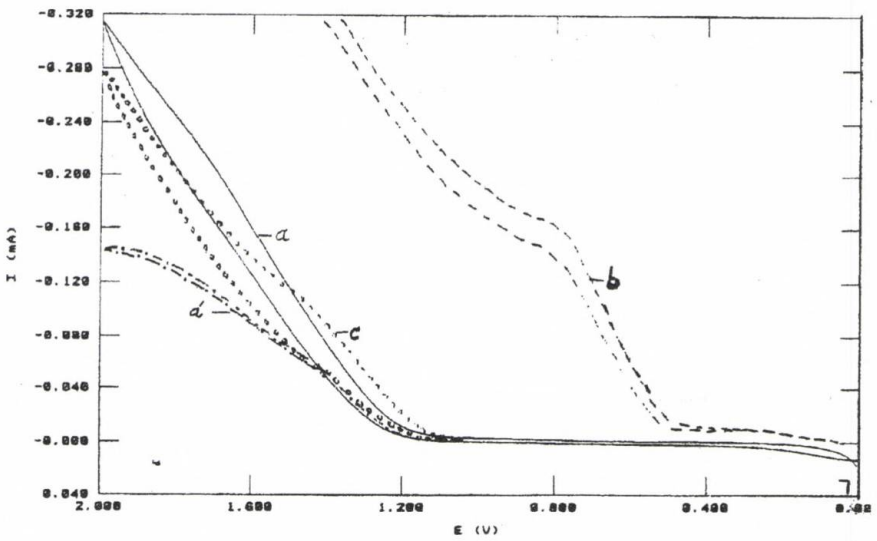


Fig. 7. Voltamograme ciclice trasate în soluție 10^{-2}M de antipirină și derivați ai acesteia

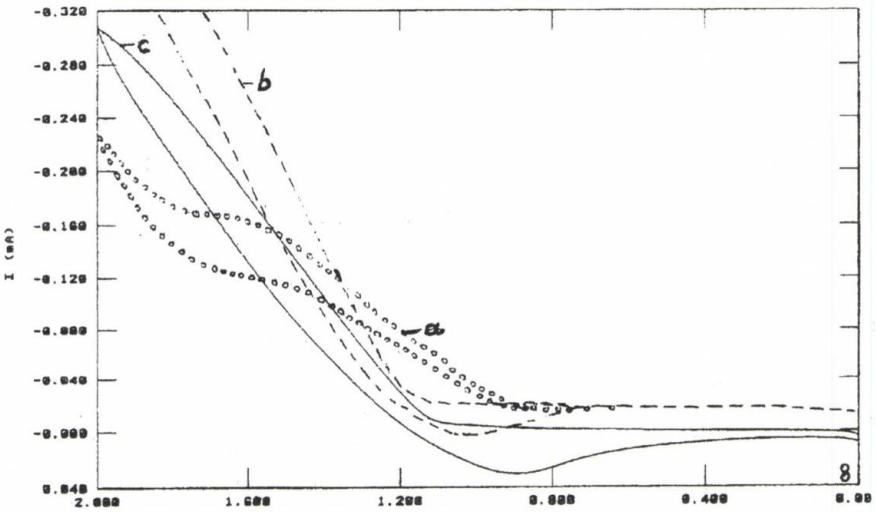


Fig. 8. Voltamograme ciclice trasate pe 2MBT și nitro2MBT

Observații:

Și în acest caz există un potențial critic caracteristic saltului de curent pentru fiecare substanță organică. Pragul cel mai scăzut este caracteristic 4-aminoantipirinei. Comparativ cu 7b, figura 10 evidențiază o scădere a acestui prag critic ca efect al rolului electrolitului suport. Electrolitul suport (doi ioni anorganici în cazul $LiClO_4$) joacă deci un rol important în asigurarea transferului interfacial de sarcină în acest caz. Prin urmare, este probabil ca, doar considerentele de ordin steric să stea la baza împiedicării acestui proces în cazul altor electroliți suport (tetrafenil borat de potasiu sau clorură de tetraetil amoniu), având ca urmare creșterea apreciabilă a lui η_{crit} (fig. 7,8);

- Saltul de curent depinde de concentrația de impurități organice din electrolit. Testele efectuate în soluții de diverse concentrații de 4-aminoantipirină au evidențiat faptul că, întocmai ca și în cazul polarografiei, potențialul de semiundă rămâne o caracteristică a substanței dozate. În plus, mărimea curentului limită este strict proporțională cu concentrația de 4-aminoantipirină din soluție, pe un domeniu incredibil de larg ($1\text{-}10^{-4}$ M). Graficul din figura 11, unde coeficientul de liniarizare este de 0,9998, reflectă bine acest lucru. Rezultatul evidențiază posibilitatea dozării 4-aminoantipirinei prin voltametrie directă pe doi electrozi de platină.

Similitudinea clară între voltametria ciclică și polarografie este evidențiată în figurile 12 și 13. Ele reprezintă "treptele polarografice" obținute în cazul voltamogramelor trasate în sens anodic, în soluții de antipirină și respectiv amestecul de 4-aminoantipirină și antipirină, pe sistemul de electrozi Pt-Pt (electrolit suport 10^{-2} M $LiClO_4$ și viteza de baleiere de 20 mV/s).

Aceași tehnică folosită, rezultatele obținute și același mod de interpretare a treptelor de curent, sugerează un mecanism identic de electrod în cazul celor două metode.

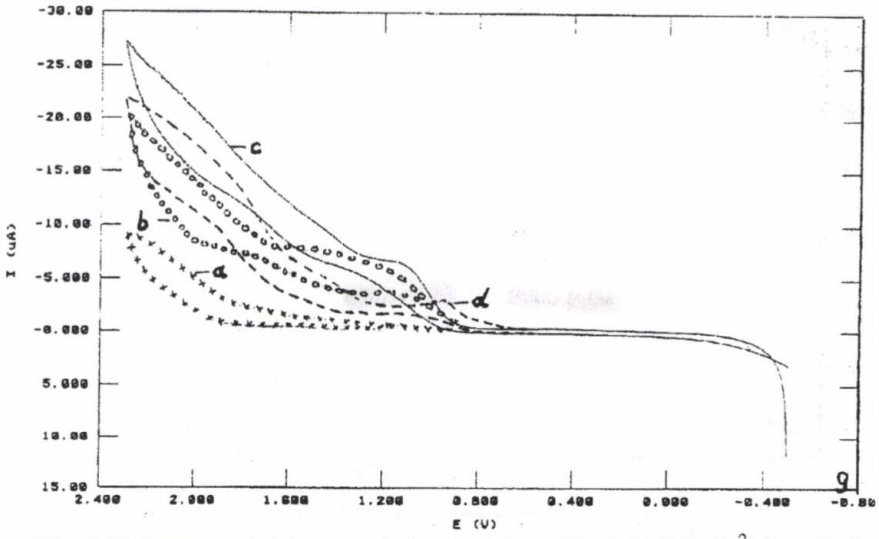


Fig. 9. Voltamogramă ciclică trasată pe suport electrolitic de $LiClO_4$ 10^{-2}M în soluții ale unor derivați ai antipirinei

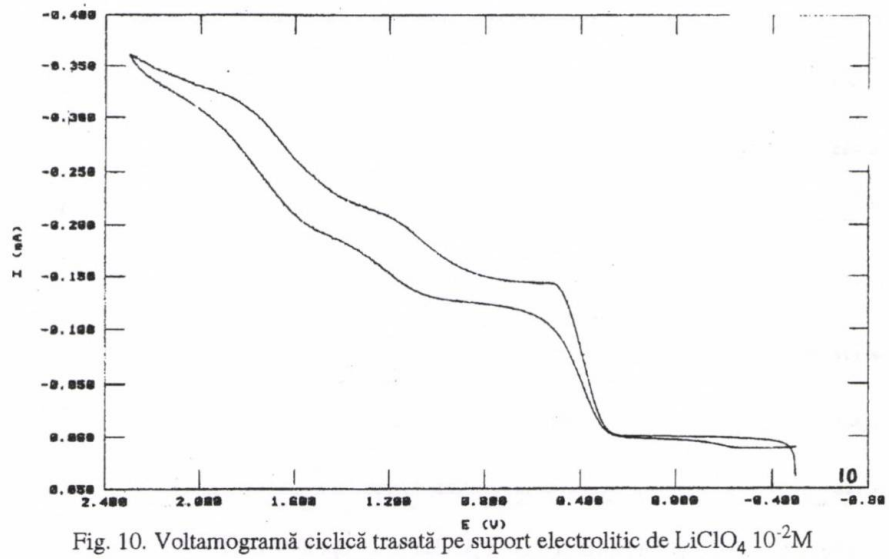


Fig. 10. Voltamogramă ciclică trasată pe suport electrolitic de $LiClO_4$ 10^{-2}M în soluție de 4 aminoantipirină

Influența vitezei de baleiere asupra curentului înregistrat este prezentată în figura 14 pentru cazul soluției de 4-aminoantipirină. Se observă creșterea proporțională a curentului cu radicalul vitezei de baleiere a potențialului de la 20 (a) la 100 (b), 300 (c) respectiv 1000 mV/s (d). Totodată "curentul limită" este afectat, în fază inițială, de apariția unui maxim a cărui amplitudine crește, deasemenea, cu creșterea vitezei de baleiere. Astfel de maxime (peak-uri) de curent sunt o caracteristică generală a voltamogramelor ciclice trasate la viteze mari de baleiere a potențialului, pe sisteme ce implică fenomene cu transfer interfacial de sarcină (binecunoscute sunt maximele polarografice).

În figura 15 este prezentată voltamograma ciclică trasată pe sistemul Pt—Pt (suport electrolitic KNO_3 10^{-1} M, la viteză de baleiere de 5 mV/s) într-o soluție apoasă de $K_4[Fe(CN)_6]$. De menționat că la 0,5 mV/s peak-urile în curent sunt total absente. O astfel de voltamogramă ciclică reflectă un proces electrochimic reversibil, tipic.

În cazul antipirinei și derivaților acesteia , la viteze de baleiere de peste 20 mV/s, voltamogramele ciclice sunt de tipul celor prezentate în figura 16 pentru N-2,4-dinitrofenil-4-aminoantipirină).

4. Voltametria ciclică în soluțiile unor aminoacizi, cu electrolit suport de $LiClO_4$ 10^{-2} M, în acetonitril. Teste efectuate, în condiții similare aranjamentelor anterioare, pe valină și asparagină evidențiază o puternică activitate electrochimică a acestora în sensul scăderii remarcabile a valorii lui η_{crit}.

5. Au fost trasate voltamograme ciclice pe anilină în acetonitril, pe fond electrolitic de $LiClO_4$, evidențiindu-se, deasemenea, o puternică activitate electrochimică a acesteia. Testele sunt însă puternic jenate de produșii de electrosinteză colorați în roșu închis spre negru, depuși pe anod. Depunerile, foarte aderente, pe electrozi (deosebire de 4 aminoantipirină) fac greu de apreciat dacă potențialul de semiundă, raportat la anodul de platină, este cel real sau nu.

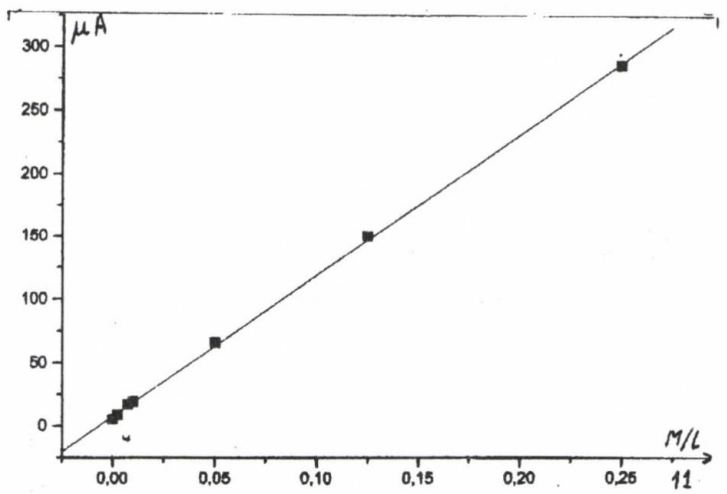


Fig. 11. Reprezentarea valorilor "curentului limită" în funcție de concentrația de 4-aminoantipirină din soluție

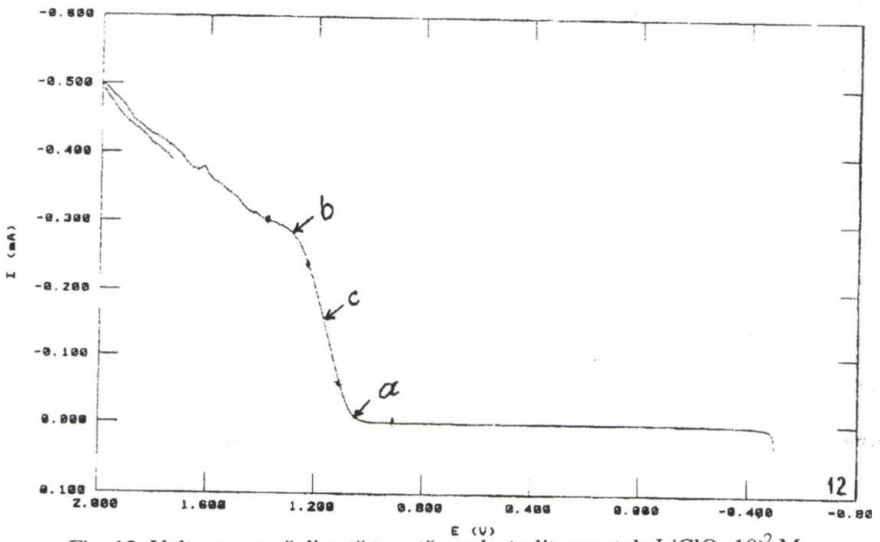


Fig. 12. Voltamogramă directă trasată pe electrolit suport de $LiClO_4$ 10^{-2} M în soluție de antipirină

6. Faptul că 4-aminoantipirina este activă numai în spațiul anodic a fost dovedit utilizând o celulă electrochimică compartimentată, prevăzută cu o punte din electrolitul suport. Au fost trasate voltamograme ciclice pe electrolitul suport, cu 4-aminoantipirină în spațiul catodic, cu 4-aminoantipirină în spațiul anodic și cu 4-aminoantipirină în ambele spații. Curentul limită, "caracteristic" 4-aminoantipirinei, s-a obținut doar în cazul prezenței "impurității" în spațiul anodic.

7. Voltametria ciclică efectuată pe 4-aminoantipirină în soluție de acetonitril, pe fond electrolitic de $LiClO_4$ 10^{-2} M, în sistemul de electrozi Ni-Ni. S-a plecat de la premiza că, spre deosebire de platină și mercur, interfața Ni - oxid /electrolit este mixt selectivă și permite o structurare a electrolitului adiacent ca în figura 1, adecvată conducției de tip β [2]. În figura 17 sunt prezentate comparativ voltamogramele directe trasate pe suportul electrolitic a), într-o soluție 5.10^{-4} M de 4-aminoantipirină b) și 10^{-2} M 4-aminoantipirina c). După cum era de așteptat, curentul limită asociat electrolitului suport este mult mai mare față de sistemul Pt-Pt. Mai mult, adausul de 4-aminoantipirină duce paradoxal la o scădere a curentului limită. Cât privește "potențialul de semiundă" acesta se suprapune în cele două cazuri.

Din aranjamentele experimentale 1 și 3 rezultă că electrolitul suport joacă un rol important în procesul de electrod și poate participa ca reactant în formarea produșilor de electrosinteză. În concordanță cu modelele avansate [2,5] rezultă că zona interelectrodică are un statut separat în ceea ce privește structurarea adecvată închiderii circuitului electric.

Din aranjamentul experimental 2 rezultă posibilitatea ca perechile de electroni neparticipanți ai N și S (eventual O și P) din grupările funcționale: $-NH_2$, -SH sau poate electronii π ai legăturilor duble, să fie antrenate în fenomene cu transfer interfacial de sarcină. Descărcarea unor "impurități organice" conținând

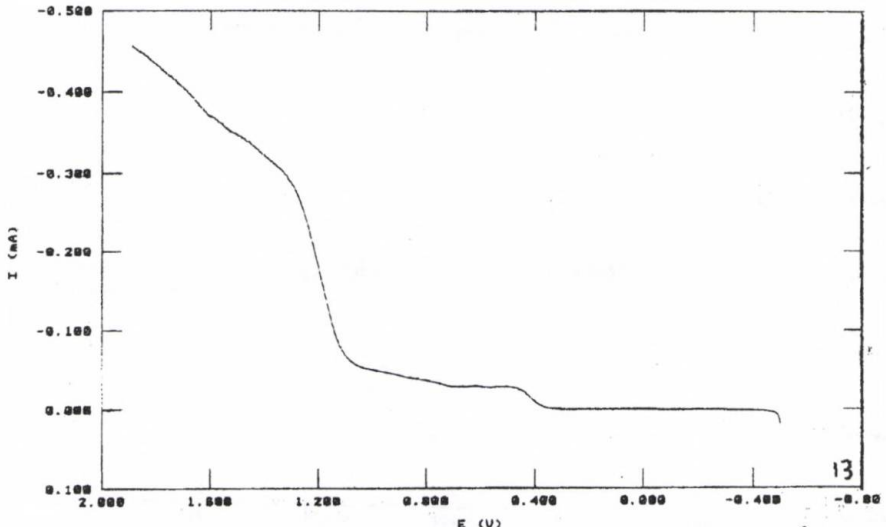


Fig. 13. Voltamogramă directă trasată pe electrolit suport de $LiClO_4$ 10^{-2} M în amestec de antipirină și 4-aminoantipirină

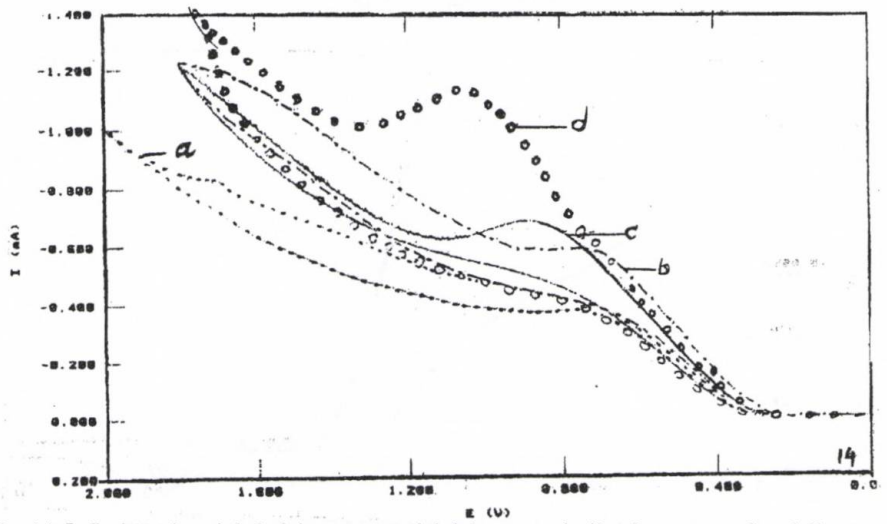


Fig. 14. Influența vitezei de baleiere a potențialului asupra alurii voltamogramelor ciclice trasate în soluții de 4 aminoantipirină

astfel de grupări, pe electrodul de platină are loc la anumite potențiale critice, caracteristice substanței respective, curentul înregistrat fiind proporțional cu concentrația acestora în soluție (aidoma polarografiei). Aceste potențiale critice sunt legate, în primul rând, de disponibilitatea pentru transfer a electronilor diferit legați, dar și de impedimente de ordin steric, ce pot afecta un proces necesar de structurare în soluție. Potențialele critice observate în voltamogramele acestor compuși variază în același mod cu energia ultimului orbital ocupat cu electroni calculată prin metode cuantice empirice.

Analogia perfectă între voltametria directă pe sistemul de elęctrozi Pt-Pt și polarografie, cu aceeași semnificație fizică pentru "potențialul de semitreaptă" și "curentul limită", este reflectată în rezultatele aranjamentului experimental 3. În cazul 4-aminoantipirinei, pe sistemul de electrozi Pt-Pt, se remarcă un domeniu excesiv de larg al concentrațiilor pentru care liniaritatea răspunsului se respectă (comparativ cu polarografia). Se evidențiază, totodată rolul important al vitezei de baleiere în "denaturarea" treptei de curent, prin amplificarea acestuia în faza inițială și apariția unui peak similar, maximului polarografic.

Puternica activitate electrochimică a aminoacizilor și a aminelor este evidențiată prin rezultatele aranjamentelor experimentale 4 și 5.

Fenomenul "polarografic" ce permite dozarea unor "impurități" (organice sau anorganice) din soluție este facilitat de aranjamente structurale interfaciale de tipul celor prezentate în figura 2, caracteristice suprafețelor omogene la scară microscopică. De aici, importanța structurii suprafeței ca suport al utilizării voltametriei în scopuri analitice cantitative. Argument că o astfel de imagine, la nivel microscopic, este corectă, este rezultatul obținut pe sistemul de electrozi Ni-Ni prezentat în aranjametul experimental 7.

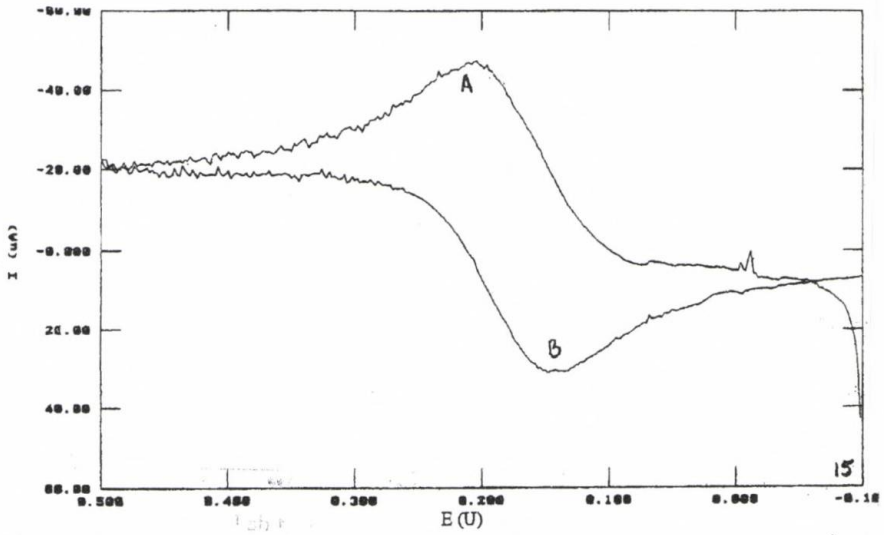


Fig. 15. Voltamogramă ciclică trasată pe sistemul Pt-Pt (suport electrolitic KNO_3 10^{-1} M) în soluție de $K_4[Fe(CN)_6]$

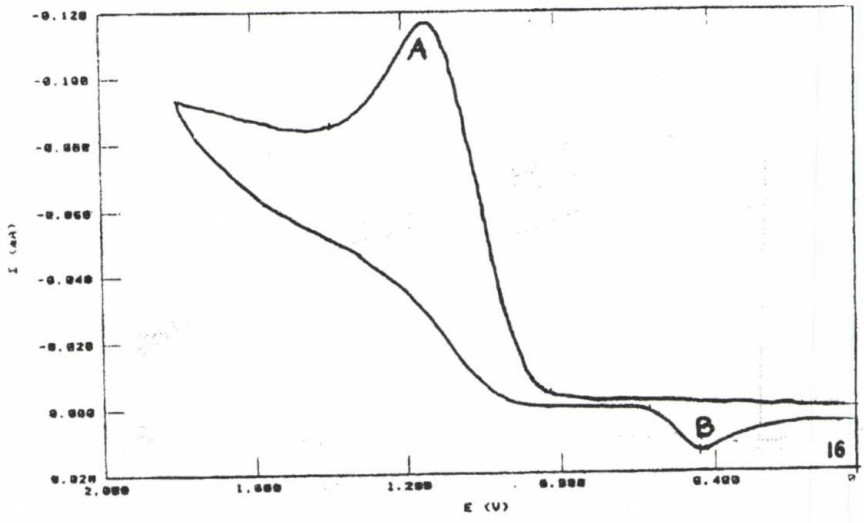


Fig. 16. Voltamogramă ciclică trasată pe suport electrolitic de $LiClO_4$ 10^{-2} M în soluție de N-2,4 dinitrofenil-4-aminoantipirină

Este încă o dovadă că imaginea oferită de modelul de "strat dublu mixt de electrod", pentru interfața metal-oxid/electrolit (fig. 1), este corectă, impunându-se restricții majore în extrapolarea fenomenelor de la interfața Hg/electrolit la cea solid/electrolit.

Lucrarea încearcă să acrediteze ideea că ceea ce este comun mercurului și platinei, adică absența stratului superficial de oxid eterogen, este esența fenomenului polarografic. Numai în acest caz este posibil aranjamentul structural din figura 2, incompatibil realizării transferului interfacial de sarcină, atât în zona anodului, cât mai ales în zona catodului.

Rezistența electrică mare Rb, impusă de o structurare a electrolitului caracteristică zonei b (fig. 5,18) nu poate fi diminuată decât printr-un proces de restructurare, chiar și parțială. Este posibilă o astfel de restructurare (adecvată unei conducții de tip β [2] dacă se ține seama de rolul și importanța unor "impurități" din soluție, cu acces la interfață care, prin scăderea energiei de activare, să mijlocească transferul interfacial de sarcină. În figura 18 este prezentată o astfel de variantă de restructurare locală (pentru zona anodică) prin mijlocirea substanțelor organice de tipul celor testate în aranjamentele experimentale 1-8. (Pentru simplificarea figurii se face din nou abstracție de moleculele solventului din straturile de solvatare).

Se presupune că molecula organică de 4-aminoantipirină (impuritate în electrolitul suport) este surprinsă la interfața Pt/electrolit, în momentul aplicării unui suprapotențial crescător. Ea este o moleculă neutră, cu pronunțat caracter amfifil, predispusă adsorbției pe solide, ce nu se încadrează în canoanele

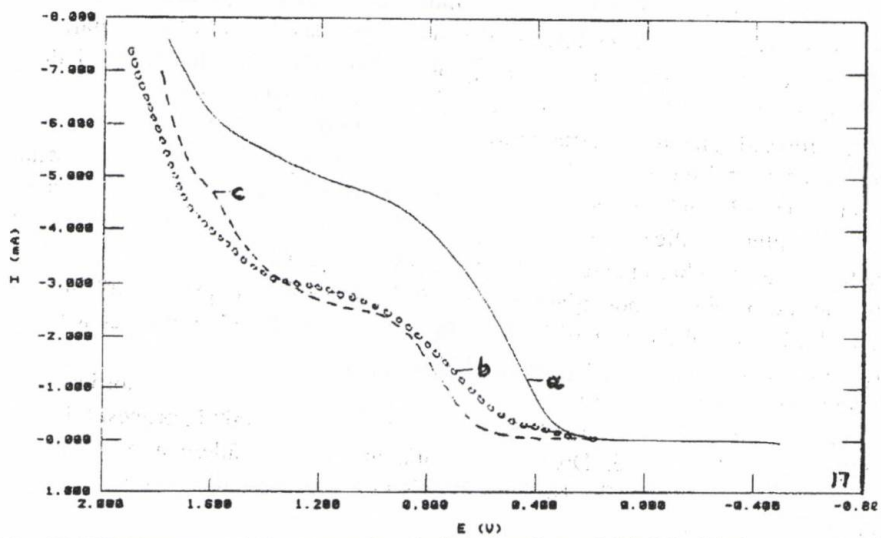


Fig. 17. Voltamograme ciclice trasate în soluții de 4 aminoantipirină de diferite concentrații pe sistemul de electrozi Ni-Ni

ip β [2,5], pe o rezistență $R_d < R_b$ (Fig. 18).

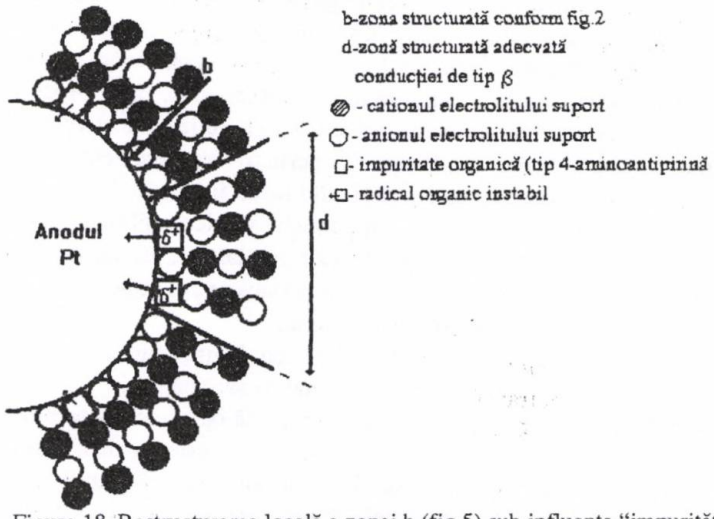


Figura 18. Restructurarea locală a zonei b (fig.5) sub influența "impurităților" antrenate în fenomenul de transfer de sarcină

impuse de ordonarea ionilor în zona b (fig. 5, 18). La un potențial critic $\eta_a<\eta_c$ (η_c fiind potențialul critic asociat transferului de sarcină mijlocit de anionul ClO_4^- din electrolitul suport) este posibil transferul de sarcină, mijlocit de perechea de electroni neparticipanți ai azotului aminic, din molecula de 4-aminoantipirină. Deficitul de electroni al radicalului format (devenit acceptor pe suprafață) poate fi compensat rapid prin transferul unui electron de la anionul donor ClO_4^-. Este momentul, în care ordinea caracteristică structurii din zona (b) - figura 2,5 este drastic alterată la nivel local [2,5], cu predilecție pe direcția distanței interelectrodice minime (fig. 18)

Structurarea în zone localizate de tipul breșei "d" (fig. 5, 18), care are la origine transferul primar de sarcină asociat "impurității" organice, continuă pe calapodul PHI, în maniera favorizării conducției de tip β [2,5], pe o rezistență $R_d < R_b$ (fig. 18).

Corespunzător, apare o creștere de curent care va fi proporțională cu concentrația de "impurități" organice din zona interfeței Pt/electrolit.

Procesul global de structurare a electrolitului (în zona adiacentă electrozilor) continuă, pe măsura creșterii suprapotențialului, în două variante:

- varianta din figura 18 "b" - majoritară

- varianta din figura 18 "d" - locală, funcție de concentrația "impurităților" din soluție care, funcție de viteza de baleiere, îmbracă două aspecte:

a) Creșterea lentă a suprapotențialului compatibilă cu viteza de migrare a ionilor în soluție când "impuritățile" adsorbite pe anodul de platină sunt antrenate treptat în transferul interfacial de electron,

începând cu cele prezente în zona distanței minime dintre electrozi și terminând cu cele poziționate în restul suprafeței active. Scăderea rezistenței electrice totale, pe măsura antrenării treptate a acestora în transferul de sarcină, se observă din variația I=f(η) în porțiunea (a) a voltamogramei din figura 12, caracteristică generală, de altfel, a treptelor de curent în această tehnică. Pe măsura creșterii suprapotențialului, procesul global de structurare a electrolitului continuă, având drept consecință inevitabilă creșterea rezistenței electrice [2]. Aceasta se observă din variația I=f(η) în porțiunea (b) a voltamogramei din figura 12 când are loc stabilizarea la valoarea "curentului limită". Variația lineară a curentului cu suprapotențialul aplicat (porțiunea (c) a voltamogramei din figura 12) este caracteristică domeniului de potențial intermediar în care variația rezistenței cu η este nesemnificativă.

La viteze mici de baleiere a potențialului, antrenarea treptată a "impurităților" în fenomenul de transfer de sarcină elimină posibilitatea apariției spontane a unor curenți de încărcare generați de adsorbții colective ale speciilor ionice asociate electrolitului suport.

b) Dacă viteza de baleiere este mare (comparativ cu viteza de migrare a speciilor ionice antrenate în procesul de structurare) evident, vor exista cu atât mai multe "imperfecțiuni" în procesul de structurare cu cât viteza de baleiere este mai mare. Drept consecință, are loc o scădere a rezistenței electrice a electrolitului în zona restructurată "d" (fig. 18) [2] și implicit o amplificare a curentului limită cu creșterea vitezei de baleiere a potențialului.

În plus, la o viteză mare de baleiere are loc antrenarea spontană în procesul de transfer de sarcină, a tuturor "impurităților" superficiale, indiferent de poziția lor pe suprafață. Compensarea deficitului electronic al radicalilor formați spontan la interfață nu se poate face decât prin efortul colectiv al speciilor anionice donoare ale electrolitului suport, soldat cu apariția unui "curent de încărcare" anodic. Totul se concretizează prin amplificarea temporară a curentului limită (în faza inițială) și apariția unui maxim (peak) de curent (de exemplu peak-ul A, figura 16). Ca și curentul limită, curentul de încărcare crește cu viteza de baleiere a potențialului, din cauze comune. La baleierea inversă, fenomenul se derulează invers și pe fondul reformării spontane colective a "impurităților" superficiale, dacă procesul este reversibil, apare un curent de încărcare catodic, temporar, ca urmare a adsorbției colective a speciilor cationice aferente electrolitului suport (peak-ul B fig. 15). Pentru "impurități" organice neutre fenomenul este puțin probabil. Este însă interesant de știut care este originea picului B din figura 16. Eventualele asimetrii pot fi corelate cu diferențele de mobilități ale ionilor componenți ai electrolitului suport. De asemenea, diferențele de amplitudine ale peak-urilor A și B pot fi ușor corelate cu gradul de solvatare ale acestor specii ionice. Din acest punct de vedere, vâscozitatea mediului joacă un rol important, justificându-se de ce adausul de gelatină duce la diminuarea maximelor polarografice.

Timpul mediu de viață al radicalului organic tranzient este foarte scurt, mai ales în zona C (fig. 5) datorită rapidității cu care se derulează transferul unidirecțional de sarcină:

Creșterea suprapotențialului după atingerea curentului limită conduce concomitent la o structurare progresivă asociată zonei *c* (fig. 5) (suprasolicitată) și implicit la creșterea rezistenței electrice R_d [2]. Urmează o perioadă de fluctuații ale lui R_d deoarece sistemul reacționează prin încercări alternative de închidere a circuitului pe căi paralele mai favorabile din punctul de vedere al rezistenței electrice. Multe dintre acestea rămân nefinalizate dar, din punctul de vedere al procesului, ele constituie o sursă eficientă de creare a radicalilor organici cu viață lungă, favorizat de un mediu stabilizant ca acetonitrilul. Ei pot face obiectul unor electrosinteze organice dar nu neapărat la interfața Pt/electrolit, ci chiar la nivelul unei interfețe mobile [4]. Cel puțin în cazul 4 aminoantipirinei se presupune că produsul colorat în roșu, generat cu predilecțiee în spațiul superficial extrainterelectrodic are la bază un astfel de radical stabilizat în acetonitril.

Comentariile făcute se referă la voltamogramele ciclice asimetrice asociate unor procese electrochimice cu transfer de sarcină. Procesele electrochimice reversibile cu transfer de masă pot duce la modificarea stării suprafeței electrodului.

În cazul proceselor electrochimice reversibile (sisteme redox clasice de tipul fero-fericianură, chinhidronă-hidrochinonă, etc) peak-urile în curenți sunt simetrice (fig. 15). Semnificația fizică a acestora este aceeași. Fiind însă vorba de de formarea, în zona interfeței, a unor produși de oxidare sau reducere (stabili din punct de vedere chimic) trebuie luate în calcul aspectele legate de difuzia acestora care altfel pot colmata suprafața.

Revenind la cazul polarografiei se subliniază doar faptul că rolul impurităților superficiale antrenate în transferul interfacial de sarcină este jucat de ioni sau substanțe organice electrochimic active, evaluate cantitativ prin această metodă.

Concluzii:

1. Este prezentată o variantă de interpretare a voltamogramelor, în general, și a mecanismului polarografiei, în particular, prin prisma fenomenelor de transfer interfacial de sarcină, mediate de "impurități" donor-acceptoare din soluție.

2. Se acordă o semnificație fizică concretă "treptelor", peak-urilor de curent, caracteristice voltamogramelor ciclice, corelat cu viteza de baleiere a potențialului.

3. Este avansată ideea implicării perechilor de electroni liberi ai N, S în fenomene cu transfer interfacial de sarcină, ca suport al conducției electronice la nivelul sistemelor biostructurate (unde energia de activare asociată acestui proces este, cu siguranță, mult mai mică decât în cazul interfeței Pt/electrolit).

4. Polarografia, ca mecanism, este tratată ca un caz particular al voltametriei.

5. Având în vedere caracterul dinamic al acestui fenomen, problematica a fost abordată mai ales din punct de vedere fenomenologic. O tratare teoretică globală este dificilă, dar este posibilă pe etape succesive ale procesului.

Bibliografie:

1. ONICIU L., Chimie fizică, Electrochimie, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974
2. SEMENESCU G., POPESCU C.L., Rev. Chim., (București), **48**, nr. 7, 1997
3. SEMENESCU G., Rev. Chim., (București), **47**, nr. 11, 1996
4. SEMENESCU G., Rev. Chim., (București), **49**, nr. 3, 1998
5. SEMENESCU G., Rev. Chim., (București), **48**, nr. 5, 1995
6. SEMENESCU G., Teza de doctorat, Institutul Politehnic București, 1986
7. LUCA C., SEMENESCU G. și ANDREI A., Rev. Chim., (București), **29**, nr. 1, 1984
8. RĂDOI I., NEMEª M și RADOVAN G. Electrochimie, Ed. Facla, 1974
9. JOHANSSON S.L., Int. J. Cancer, **27**, nr. 4, 1981, p. 521

Intrat în redacție: 30. III. 1998

MATERIALE PLASTICE,

O REVISTĂ PENTRU SPECIALISTI

G. BOURCEANU
A. BÎRZU
MILITINA BOURCEANU
J. VĂTĂMANU

Dinamică neliniară și comportament haotic (I)

C.Z.: 531

The purpose of this article is to present the main concerning the modern research field nonlinear dynamics and chaotic behaviour. First, are presented the basic notions dynamical systems (in paragraph I), the definition and mathematical presentation for the notion of attractor (in paragraph II), and the methods for the study of stationnay states' stability, in nonlinear domain (in paragraph III). Our task was to familiarize the reader with the basic aspects concerning nonlinear dynamics and chaotic behaviour.

Dinamica sistemelor

Un sistem dinamic poate fi definit ca un sistem a cărui evoluție în timp poate fi descrisă precis din punct de vedere matematic [20].

Evoluția unui sistem (fizic, chimic, biologic etc.) departe de echilibru depinde de:

a. mărimea forțelor termodinamice (constrângerilor) care acționează pe frontiera sistemului (condițiile la limită);

b. structura internă a sistemului [1-6].

Departe de echilibrul termodinamic, un sistem este capabil de a se organiza temporal, spațio-temporal sau spațial. Astfel de sisteme dinamice se numesc sisteme disipative, deoarece apar și se mențin prin consum de energie și substanță din mediul exterior. Apariția structurilor temporale, spațio-temporale și spațiale este determinată de structura internă a sistemului, adică de numărul de conexiuni, de interacțiuni care se realizează între părțile constituente ale sistemului. Conexiunile sunt reflectate de ecuațiile dinamice ce descriu evoluția temporală, adică [4,5,7-9, 16,18]:

$$\begin{aligned} x_1 &= F_1(x_1, x_2,...,x_i,...,x_n,\lambda_1,...,\lambda_j) \\ x_2 &= F_2(x_1, x_2,...,x_i,...,x_n,\lambda_1,...,\lambda_j) \\ &\cdot \\ &\cdot \\ x_n &= F_n(x_1, x_2,...,x_i,...,x_n,\lambda_1,...,\lambda_j) \end{aligned} \quad (1)$$

sau, sub formă vectorială:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = F(\bar{x}, \lambda) \quad (2)$$

Chim. G. BOURCEANU, chim. A. BÎRZU și chim. J. VĂTĂMANU, Universitatea Al. I. Cuza, Iasi, Facultatea de Chimie, ing. MILITINA BOURCEANU, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iași, Facultatea de Chimie

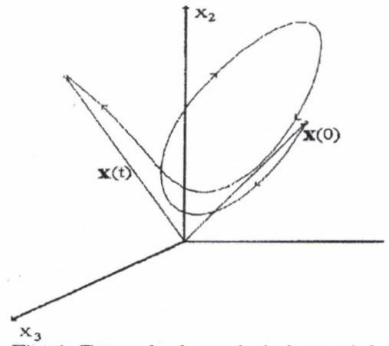


Fig. 1. Exemplu de evoluție în spațiul fazelor, pentru un sistem caracterizat de trei variabile

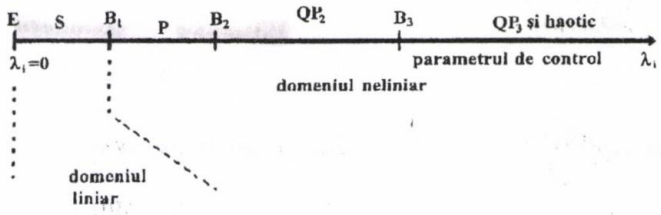


Fig.2. Scenariul tranzițiilor de la structurile de echilibru la structurile haotice

unde $\bar{x}$ aparține unui spațiu n-dimensional. În (1) sau (2) timpul și deci și $\bar{x}$ sunt variabile continue. Deoarece timpul nu apare explicit în membrul drept, astfel de sisteme se numesc autonome. Cunoscând starea inițială a sistemului, $\bar{x}(0)$, se pot în principiu găsi stările ulterioare $\bar{x}(t)$, $(t > 0)$, integrând sistemul de ecuații diferențiale (1). Tipul de evoluție a sistemului (dinamica sa) este determinat de ansamblul parametrilor de constrângere (parametrilor de control) $\{\lambda j\}$.La anularea acestora, sistemul va evolua către starea de echilibru.

Evoluția unui sistem descris de trei variabile (x_1, x_2, x_3) este redată în figura 1. Spațiul (x_1,x_2,x_3) este spațiul fazelor, iar calea urmată în timp de sistem în spațiul fazelor se numește orbită sau traiectorie fazică. Soluțiile sistemului de ecuații diferențiale (1) sau (2) determină așa numitul flux fazic. Termenul este motivat de faptul că traiectoriile generate de toate condițiile inițiale în spațiul fazelor sunt analoage cu fluxul particulelor unui fluid.

Dinamica sistemelor, în special a celor reale, experimentale, mai poate fi redată și prin intermediul ecuațiilor logistice, în care timpul este discret și deci și variabila $\bar{x}$ ia valori discrete [13,14]. Aceste ecuații pot fi scrise sub formă vectorială:

$$\bar{x}_{k+1} = f(\bar{x}_k, \lambda) \qquad (3)$$

unde $\bar{x}_k = (x_k^{(1)}, x_k^{(2)}, \ldots\ldots, x_k^{(n)})$. Cunoscând starea inițială $\bar{x}_o$, se obține starea la momentul k=1 prin $\bar{x}_1=f(\bar{x}_o)$. Continuând procesul iterativ, se obțin $\bar{x}_2$,....

Definiția atractorilor

În funcție de mărimea forțelor termodinamice ce acționează pe frontiera sistemului și de structura internă, un sistem poate evolua către următoarele stări sau structuri [4,8,9]:

1. Structuri de echilibru, E;
2. Structuri staționare, S;
3. Structuri periodice P, tip ciclu limită, T^1;
4. Structuri cuasiperiodice QP_2, tip tor T^2;
5. Structuri cuasiperiodice QP_3, tip tor T^3;
6. Structuri haotice.

Aceste stări sau structuri către care evoluează sistemele se numesc atractori.

În figura 2 se rezumă acest scenariu al tranzițiilor de la o structură la alta. B_1, B_2 și B_3 din figura 2 reprezintă bifurcațiile succesive corespunzătoare tranzițiilor de la un atractor la altul.

Analizăm din punct de vedere cantitativ noțiunea de atractor. Considerăm condițiile inițiale cuprinse într-un volum dat din spațiul fazelor. Conform teoremei divergenței, variația volumului fazic corespunzătoare evoluției sistemului, este dată de expresia:

$$\frac{dV(t)}{dt} = \int_V \mathrm{div}\vec{F}dV = \int_V \nabla \cdot \vec{F} d^n x \qquad (4)$$

unde $\int_v$ semnifică integrala peste întregul volum fazic V, mărginit de suprafața S(t), iar

$$\nabla \cdot \vec{F} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial F_i(x_1,\ldots,x_n)}{\partial x_i} \quad (5)$$

Există următoarele cazuri:

a) Dacă

$$\mathrm{div}\vec{F} = 0 \quad (6)$$

rezultă că $\frac{dV(t))}{dt} = 0$ și deci volumul fazic se conservă:

$$V(t) = V(0) \quad (7)$$

Astfel de sisteme se numesc conservative. În timpul evoluției sistemului, volumul fazic rămâne constant. Exemple de sisteme conservative sunt sistemele planetare, descrise de ecuațiile lui Hamilton, sistemele ecologice tip pradă-prădător (Lotka-Volterra) etc. Aceste sisteme conservative nu prezintă atractori. Traiectoria închisă spre care evoluează depinde de condițiile inițiale. Fiecare traiectorie determină o stare marginală.

b) Dacă

$$\mathrm{div}\vec{F} \neq 0 \quad (8)$$

sistemele se numesc neconservative.

Din clasa sistemelor neconservative prezintă interes fizic numai sistemele disipative, pentru care:

$$\mathrm{div}\vec{F} < 0 \text{ pentru } t > t_o \quad (9)$$

Inegalitatea (9) implică $\frac{dV(t)}{dt} < 0$, ceea ce conduce la:

$$V(t) < V(0) \text{ pentru } t > t_o \quad (10)$$

Inegalitățile (9) și (10) arată că, pentru t—>∞, traiectoriile fazice, inițial cuprinse în volumul V(0), vor tinde către un subspațiu al spațiului fazelor, de dimensiune mai mică decât dimensiunea spațiului fazelor. Acest subspațiu către care evoluează sistemul disipativ se numește atractor al sistemului dinamic.

Atractorii către care evoluează sistemele dinamice pot fi clasificați în funcție de dimensiunea lor:

- atractori de dimensiune zero. Aceștia se mai numesc, în cazul sistemelor autonome, și puncte fixe. Este cazul stărilor de echilibru sau stărilor staționare.
- atractori de dimensiune unu, cum este traiectoria tip ciclu limită, T^1, pentru sisteme cu comportament periodic.
- atractori de dimensiune doi, T^2 (torul) sau T^3, către care evoluează sistemele cu comportament cuasiperiodic.
- atractorul către care evoluează sistemele cu comportament haotic este numit atractor straniu și are dimensiune fracționară. Din acest motiv, atractorii străini se mai numesc și fractali.

Evoluția aceluiași sistem către unul dintre atractorii enumerați depinde de mărimea forțelor termodinamice (constrângerile pe frontieră). Se analizează succint condițiile de existență ale diverșilor atractori.

Dacă forțele termodinamice de pe frontiera sistemului sunt suprimate, $\{\lambda j\}=0$, atunci sistemul izolat va evolua către starea de echilibru, unde entropia S are valoare maximă, constantă, și deci:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{eq} = 0 \quad (11)$$

Din acest motiv, starea de echilibru termodinamic, pentru un sistem izolat, constituie un atractor. Orice fluctuație care apare regresează, nu se poate amplifica.

Dacă forțele termodinamice sunt mai mari decât zero, dar nu depășesc o anumită valoare critică corespunzătoare lui B_1 (fig. 2), atunci sistemul va evolua mereu către starea staționară stabilă, unde producția de entropie este minimă (fig. 3). În acest caz ne situăm în domeniul liniar al termodinamicii proceselor ireversibile, unde:

$$\frac{dP}{dt} < 0 \quad (12)$$

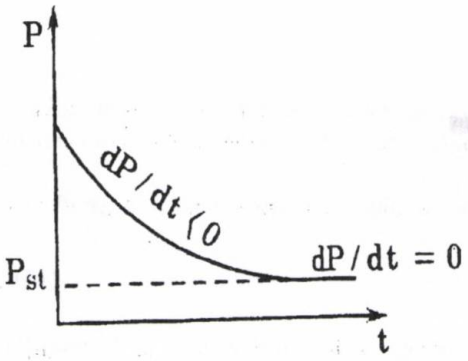


Fig. 3. Evoluția producției de entropie către starea staționară

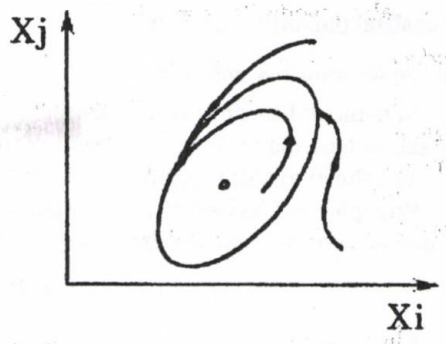


Fig. 4. Portretul fazelor în cazul unui sistem cu component tip ciclu limită

La starea staționară:

$$(\frac{dP}{dt})_{st} = 0 \qquad (12)$$

Relațiile (12) și (13) exprimă teorema producției minime de entropie (Prigogine, 1945), care se enunță astfel: în domeniul liniar al termodinamicii proceselor ireversibile, sistemele evoluează către starea staționară, unde producția de entropie este minimă, compatibilă cu mărimea forțelor termodinamice ce acționează pe frontiera sistemului. În absența forțelor, sistemul ar fi atins starea de echilibru, unde producția de entropie P=0. Rezultă că stările staționare din domeniul liniar al termodinamicii proceselor ireversibile constituie niște atractori către care evoluează sistemele (fig. 3). Orice perturbație sau fluctuație va fi anihilată. Între E și B_1 (domeniul liniar) există o infinitate de stări staționare, deoarece parametrul de constrângere (control)λ_i ia o infinitate de valori.

În cazul în care forțele termodinamice (parametrii de constrângere) depășesc o anumită valoare critică corespunzătoare lui B_1, atunci sistemul se situează în domeniul neliniar al termodinamicii și stările staționare pot deveni instabile la perturbații sau fluctuații. În aceste condiții termodinamice, dacă structura internă a sistemului permite, atunci acesta poate evolua către structuri periodice, caracterizate de traiectorii tip ciclu limită (t.c.l.) (fig. 4). Traiectoriile t.c.l. constituie un atractor de dimensiune d=1 (T^1). Pentru diferite condiții inițiale, sistemul va evolua mereu spre aceeași traiectorie, ciclul limită [1-3].

Dacă valoarea parametrului de control crește, același sistem realizează o tranziție către un comportament cuasiperiodic tip tor T^2 (domeniul dintre B_2 și B_3). Orbita de perioadă dublă T^2 se numește tor și constituie un atractor către care evoluează sistemul în aceste condiții (fig. 5).

Dincolo de B^3, pe un domeniu foarte îngust al valorilor parametrului de control λ_i, sistemul evoluează către structuri cuasiperiodice QP_3. Orbita de perioadă triplă T^3, se numește de asemenea tor și constituie un atractor. De menționat că asemenea structuri QP_3 au fost puse în evidență la foarte puține sisteme disipative. De cele mai multe ori, dincolo de B_3 sistemul face tranziția către o stare haotică.

Ultimul atractor către care tinde un sistem când forțele termodinamice cresc și mai mult se numește atractor straniu, iar comportamentul sistemului este denumit haotic (fig. 6).

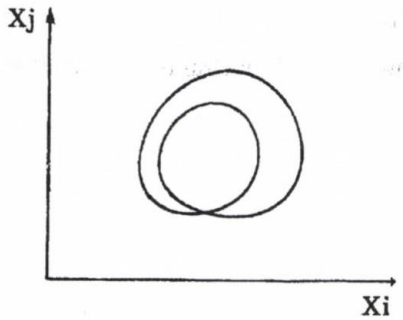


Fig. 5. Atractor de tip tor T^2

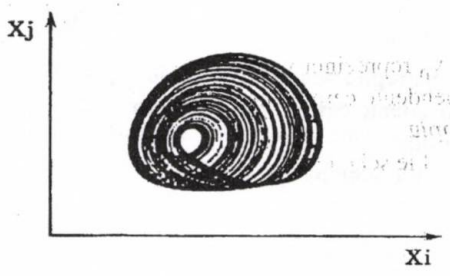


Fig. 6. Atractor straniu - comportament haotic

Studiul stabilității stărilor staționare prin intermediul producției excesului de entropie și al analizei modurilor normale

Producția excesului de entropie

În domeniul liniar al termodinamicii, stabilitatea stărilor staționare la fluctuații sau perturbații este asigurată de teorema producției minime de entropie. Vom studia deci stabilitatea stărilor staționare din domeniul neliniar al termodinamicii proceselor ireversibile.

Prigogine și Glansdorff (1954) studiază stabilitatea stărilor staționare prin intermediul producției excesului de entropie, care are expresia [1,2,10,11,15,17]:

$$\delta_X P = \int \sum_i \delta J_i \delta X_i dV \tag{14}$$

În relația anterioară, δX_i reprezintă forțele de exces ce apar datorită perturbațiilor sau fluctuațiilor, iar δJ_i fluxurile conjugate de exces.

Expresia generală a producției de entropie este:

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \int \sum_i J_i X_i dV \tag{15}$$

Ținând seama de perturbații, forțele și fluxurile pot fi scrise:

$$J_i = J_i^0 + \delta J_i$$

respectiv

$$J_i = J_i^o + \delta J_i \tag{16}$$

unde X_i^o și J_i^o reprezintă forțele, respectiv fluxurile la starea staționară.
Cu (16), expresia producției de entropie (15) ia forma:

$$P = \int \sum_i J_i^0 X_i^0 dV + \int \sum_i \delta J_i \delta X_i dV \tag{17}$$

Primul termen reprezintă producția de entropie la starea staționară, în timp ce termenul al doilea din (17) reprezintă tocmai producția de entropie, dată de (14), ce apare datorită fluctuațiilor.

Dacă:

$$\delta_X P = \int \sum_i \delta J_i \delta X_i dV > 0 \tag{18}$$

atunci stările staționare din domeniul neliniar sunt stabile.

Dacă:

$$\delta_X P = \int \sum_i \delta J_i \delta X_i dV < 0 \tag{19}$$

stările staționare din domeniul neliniar sunt instabile la fluctuații sau perturbații. Sistemul se va îndepărta de starea staționară. În funcție de structura internă, acesta poate să se restructureze, trecând la un comportament t.c.1., sau poate exploda.

Pentru sisteme în care singurul proces producător de entropie este reacția chimică, producția excesului de entropie pe unitatea de volum este:

$$\delta_X P = \sum_i \delta J_i \delta X_i = \frac{1}{T} \sum_\rho \delta v_\rho \delta A_\rho, \quad \rho = \overline{1,r} \tag{20}$$

unde v_ρ reprezintă viteza reacției ρ, iar A_ρ afinitatea corespunzătoare, r fiind numărul de reacții chimice independente care au loc în sistem.

Exemplu:

Fie schema:

$$A + X \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2X$$

$$X + Y \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} 2Y$$

$$Y \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} E \tag{21}$$

unde valorile concentrațiilor A și E sunt constante. Acest model reacțional este inspirat din ecologie, și se numește modelul Lotka-Volterra.

Calculăm producția excesului de entropie pentru acest sistem. Forțele termodinamice sunt:

$$\begin{aligned} \frac{A_1}{T} &= R \ln \frac{k_1 c_A}{k_{-1} c_X} \\ \frac{A_2}{T} &= R \ln \frac{k_2 c_X}{k_{-2} c_Y} \\ \frac{A_3}{T} &= R \ln \frac{k_3 c_Y}{k_{-3} c_E} \end{aligned} \tag{22}$$

iar fluxurile:

$$\begin{aligned} J_1 &= v_1 = k_1 c_A c_X - k_{-1} c_X^2 \\ J_2 &= v_2 = k_2 c_X c_Y - k_{-2} c_Y^2 \\ J_3 &= k_3 c_Y - k_{-3} c_E \end{aligned} \tag{23}$$

Departe de echilibru, reacțiile inverse devin neglijabile ($k_{-i} \sim 0$). Forțele și fluxurile de exces, care reprezintă abaterile forțelor (22) și ale fluxurilor (23) în raport cu starea staționară, sunt:

$$\begin{aligned} \delta\left(\frac{A_1}{T}\right) &= -\frac{R}{c_X^0} \delta c_X \\ \delta\left(\frac{A_2}{T}\right) &= R\left(\frac{\delta c_X}{c_X^0} - \frac{\delta c_Y}{c_Y^0}\right) \\ \delta\left(\frac{A_3}{T}\right) &= \frac{R}{c_Y^0} \delta c_Y \end{aligned} \tag{24}$$

și

$$\begin{aligned} \delta J_1 &= k_1 c_A \delta c_X \\ \delta J_2 &= k_2\left(c_X^0 \delta c_Y + c_Y^0 \delta c_X\right) \\ \delta J_3 &= k_3 \delta c_Y \end{aligned} \tag{25}$$

unde s-a ținut cont de constanta concentrațiilor speciilor A și E; cu indicele "0" au fost notate concentrațiile corespunzătoare stării staționare. Înlocuind (24) și (25) în (20), producția excesului de entropie va fi:

$$\delta_X P = \delta J_1 \delta\left(\frac{A_1}{T}\right) + \delta J_2 \delta\left(\frac{A_2}{T}\right) + \delta J_3 \delta\left(\frac{A_3}{T}\right) = 0 \tag{26}$$

Sistemele de acest tip se numesc conservative. Spunem că sistemul are stabilitate marginală. Distanța dintre starea staționară și o orbită oarecare depinde de condiția inițială.

Există deci doi factori fundamentali care contribuie la evoluția sistemelor, și anume:

- un factor termodinamic;
- un factor dinamic (cinetic).

Sistemul evoluează (stările staționare sunt instabile) numai dacă forțele termodinamice sunt mari (adică dacă ne situăm în domeniul neliniar al termodinamicii) și dacă dinamica este neliniară.

Studiul stabilității stărilor staționare prin metoda modurilor normale

Evoluția temporală a unui sistem chimic omogen, cu n specii intermediare, între care au loc r reacții chimice, este descrisă de sistemul de ecuații diferențiale [10,12,17,19]:

$$\frac{dx_i}{dt} = F_i\left(\{x_i\}, \{k_\rho\}, \{\lambda_j\}\right) \quad i = \overline{1,n}; \quad \rho = \overline{1,r} \tag{27}$$

care reprezintă tocmai particularizarea ecuației de evoluție (1) în cazul reacțiilor chimice. $\{x_i\}$ reprezintă concentrațiile speciilor intermediare $\{X_i\}$, iar k_ρ constantele de viteză ale reacțiilor chimice. Membrul drept definește complet sistemul, atât prin intermediul constantelor de viteză, cât și prin intermediul parametrilor de constrângere $\{\lambda_j\}$.

Soluțiile stării staționare sunt date de:

$$\frac{dx_i}{dt} = F_i\left(\{x_i^0\}, \{k_\rho\}, \{\lambda_j\}\right) = 0 \quad i = \overline{1,n} \tag{28}$$

Urmărim evoluția temporală a perturbațiilor în jurul stării staționare, pentru a determina stabilitatea acesteia. În vecinătatea stării staționare:

$$F_i\left(\{x_i\},\{k_\rho\},\{\lambda_j\}\right) \approx F_i\left(\{x_i^0\},\{k_\rho\},\{\lambda_j\}\right) + \sum_{j=1}^{n}\left(\frac{\partial F_i}{\partial x_j}\right)_0 \left(x_j - x_j^0\right) \tag{29}$$

Abaterea în raport cu starea staționară:

$$x_i - x_i^0 = \gamma_i, \quad |\gamma_i| << x_i^0 \tag{30}$$

Cu (28), (29) și (30), sistemul (27) devine:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{d\gamma_i}{dt} = \sum_{j=1}^{n} a_{ij}\gamma_j \quad i = \overline{1,n}; \tag{31}$$

unde:

$$a_{ij} = \left(\frac{\partial F_i}{\partial x_j}\right)_0 \tag{32}$$

sunt calculați la starea staționară, și reprezintă elementele matricei Jacobiene asociate sistemului. Sistemul de ecuații (27) este, în general, neliniar. Deoarece (31) este un sistem liniar, acest procedeu se mai numește și procedeul liniarizării ecuațiilor diferențiale.

Sistemul liniar (31) admite soluții de forma:

$$\gamma_i(t) = \gamma_i^0 e^{\omega t} \tag{33}$$

sau

$$x_i(t) = x_i^0 + \gamma_i^0 e^{\omega t} \tag{33'}$$

numite moduri normale. Substituind (33') în (31), rezultă sistemul algebric liniar și omogen:

$$\sum_j \left(a_{ij} - \omega\delta_{ij}\right)\gamma_j = 0 \quad i = \overline{1,n} \tag{34}$$

Sistemul algebric (34) admite soluție nebanală dacă este satisfăcută egalitatea:

$$\det\left(a_{ij} - \omega\delta_{ij}\right) = 0 \tag{35}$$

numită ecuație caracteristică; aceasta mai poate fi scrisă:

$$\det\left(a_{ij} - \omega\delta_{ij}\right) = \begin{vmatrix} a_{11}-\omega & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22}-\omega & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & & & \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn}-\omega \end{vmatrix} = 0 \tag{36}$$

Dezvoltând (36), se obține o ecuație polinomială de gradul n în ω:

$$\omega^n + a_{n-1}\omega^{n-1} + \ldots + a_1\omega + a_0 = 0 \tag{37}$$

Matricea $A=(a_{ij})$ se mai numește și matricea de comunitate, termen împrumutat din ecologie și introdus în 1975 de matematicianul Tyson [19].

Valorile proprii, ω, ale matricei Jacobiene A sunt, în general, complexe:

$$\omega = \omega_r \pm i\omega_i \tag{38}$$

După valorile proprii (v.p.) ω ale matricei Jacobiene $A=(a_{ij})$, avem situatiile [10,11]:

a) toate v.p. au $\omega_r < 0$ și $\omega_i = 0$. Stările staționare vor fi stabile la fluctuații. În acord cu ecuația (33) sau (33'), perturbațiile sau fluctuațiile nu se pot amplifica. Starea staționară constituie un nod stabil sau nod stelar stabil (fig. 7).

b) cel puțin o v.p. are $\omega_r > 0$ și $\omega_i = 0$, iar celelalte au $\omega_r < 0$ și $\omega_i = 0$. Starea staționară este instabilă (fluctuațiile se amplifică). Soluția stării staționare reprezintă un nod instabil (fig. 8).

c) cel puțin o v.p. are $\omega_r = 0$ și $\omega_i \neq 0$, iar celelalte au $\omega_r < 0$ și $\omega_i = 0$. Starea staționară este stabilă în sens Liapunov, dar nu asimptotic stabilă (sistemul urmează o traiectorie fizică închisă în jurul stării staționare). Distanța dintre traiectoria închisă și starea staționară depinde de condițiile inițiale (fig. 9). Fiecare traiectorie corespunde unei stabilități marginale. Este cazul sistemelor conservative, care nu admit un atractor (sistemele planetare, sau sistemele ecologice pradă-prădător).

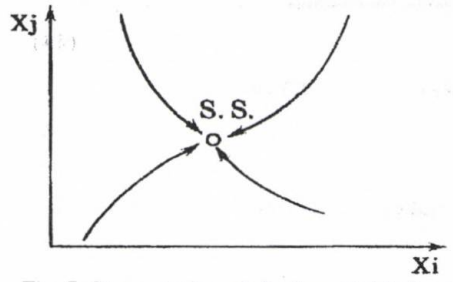


Fig. 7. Starea staționară, în domeniul liniar al termodinamicii proceselor ireversibile

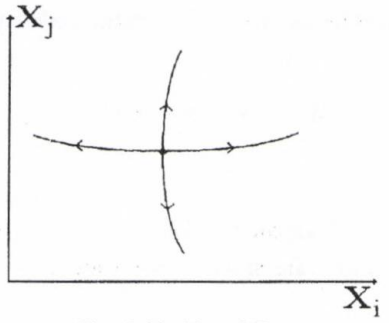


Fig. 8. Nod instabil

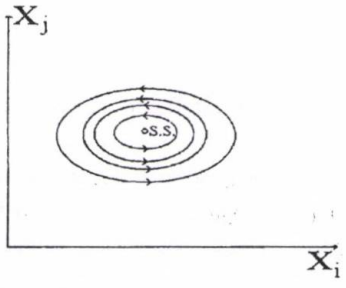


Fig. 9. Centru (sistemul este conservativ)

e) cel puțin o v.p. are $\omega_r > 0$ și $\omega_i \neq 0$. Dacă structura internă a sistemului (reflectat în ecuațiile dinamice) permite, atunci sistemul poate evolua către o traiectorie t.c.1. (fig. 4). Dacă sistemul are o singură stare staționară, atunci, indiferent de condițiile inițiale, sistemul evoluează mereu către aceeași traiectorie t.c.1. Distanța dintre traiectoria t.c.1. și starea staționară depinde de condițiile la limită, deci de forțele termodinamice care acționează pe frontiera sistemului.

Observație

1. Pentru $n \geq 4$, rezolvarea ecuației caracteristice se poate realiza, în general, doar numeric;
2 Metodele II.1 și II.2 duc la același rezultat.

Exemplu

Considerăm modelul reacțional Lotka-Volterra (21). Departe de echilibru, reacțiile inverse devin neglijabile, și legile cinetice sunt de forma:

$$\frac{dc_X}{dt} = k_1 c_A c_X - k_2 c_X c_Y$$
$$\frac{dc_Y}{dt} = k_2 c_X c_Y - k_3 c_Y \qquad (39)$$

Ele admit o singură soluție staționară nenulă:

$$c_X^0 = \frac{k_3}{k_2}; \quad c_Y^0 = \frac{k_1}{k_2} c_A \qquad (40)$$

Căutăm pentru (39) soluții de forma:

$$c_X(t) = c_X^0 + xe^{\omega t}$$
$$c_Y(t) = c_Y^0 + ye^{\omega t} \qquad (41)$$

unde abaterile față de starea staționară sunt considerate mici:

$$\left|\frac{x}{c_X^0}\right| << 1; \left|\frac{y}{c_Y^0}\right| << 1 \qquad (42)$$

Înlocuind (41) în ecuațiile cinetice (39) și ținând cont de (40), în aproximația liniară se obține:

$$\omega x + k_3 y = 0$$
$$-k_1 A x + \omega y = 0 \qquad (43)$$

Condiția ca (43) să aibă soluție nebanală conduce la obținerea ecuației de dispersie:

$$\omega^2 + k_1 k_3 A = 0 \tag{44}$$

Rezultă că micile fluctuații în jurul stării staționare sunt periodice, cu frecvența:

$$\omega = \pm i\left(k_1 k_3 A\right)^{\frac{1}{2}} \tag{45}$$

Valorile pur imaginare ale pulsației corespund stabilității marginale: sistemul efectuează oscilații neamortizate în jurul stării staționare.

Bibliografie

1. GLANSDORFF, P. și PRIGOGINE, I., Thermodynamic Theory of structure, stability and fluctuations, Wiley-Interscience, 1978
2. NICOLIS, G. și PRIGOGINE, I., Self-organization in nonequilibrium systems, Wiley, 1977
3. BOURCEANU, G. și MOROȘANU, G., J. Chem. Phys., **82**, nr. 3, 1985, p. 685
4. BERGE, P., POMEANU, Y. și VIDAL, Ch., L'ordre dans le Chaos, Hermann, Ed. des sciences et des arts, Paris, 1988
5. KUBICEK, M. și MAREK, M., Computational Methods in Bifurcation Theory and dissipative structures, Springer-Verlag, 1983
6. BARENBLATT, G.I., IOOSS, G. și JOSEPH, D.D., Nonlinear Dynamics and Turbulence, Pitman Advanced Publishing Program, Boston, 1983
7. RUSSELL, D.A., MANSON, J.D. și OTT, E., Phys. Rev. Lett, **45**, 1980, p. 1175
8. MANNEVILLE, P., Structures Disipatives, Chaos et Turbulence, Collection Alea-Saclay, 1991
9. BAKER, G., GOLLUB, J., Chaotic Dynamics, Cambridge, 1990
10. ECKMANN, J.P., RUELLE, D., Rev. Mod. Phys, **57**, 1985, p. 617
11. GRASSBERGER, P. și KANTZ, H., Phys. Lett., **113A**, 1985, p. 235
12. WOLF, A., SWIFT, J.B., SWINNEY, H. și VASTANO, J., Physica **16D**, 1985, p. 285
13. RUELLE, D. și TAKENS, F., Comm. Math, Phys., **20**, 1971, p. 167
14. RUSSELL, D., HANSON, J. și OTT, E., Phys. Rev. Lett., **45**, 1980, p.1175
15. BOURCEANU, G., GROSU, I. și CAMELIA BELDIE, Evoluție și autoorganizare în sisteme departe de echilibru, Ed. tehnică, 1989
16. BOURCEANU, G., Methodes d'identification des atracteurs, Univ. Poitiers, 1992
17. BOURCEANU, G., BELDIE, C., GROSU, I. și BOURCEANU, M., Memoriile Secțiilor Științifice ale Academiei Române,**IX**, nr. 1, 1986
18. BOURCEANU, G., JOULAIN, P., DĂNILĂ, S. și LOCQUET, V., Memoriile Secțiilor Științifice ale Academiei Române, **XVI**, nr. 1, 1993
19. TYSON, J.J., J. Chem. Phys., **62**, 1975, p. 1010
20. OTT, E., Chaos in dynamical systems, Cambridge Univ. Press, 1993

Intrat în redacție: 23 V 1997

CRISTINA RAȚIU
DAN MACAROVICI
TRAIAN BUDIU
RODICA VĂȚULESCU

Studiul formării în soluție a heteropolianionului $[Pd_4(PW_9O_{34})_2]^{10-}$

C.Z.: 547.25

We have studied the formation of the "sandwich" type heteropolyanion, $[Pd_4(PW_9O_{34})_2]^{10-}$, by the reaction of the thermolized trilacunary heteropolytungstophosphate $Na_8[HPW_9O_{34}].26H_2O$ and the $PdCl_2$ solutions. In order to determine the optimum synthesis conditions, a spectrophotometric study has been undertaken at different pH and temperature values and a conductometric and photocolorimetric study has been made to determine the stoichiometric combination ratio metal cation: heteropolyligand.

Pe baza caracterului trilacunar al heteropolianionului cu structură Keggin B, α -$Na_8[HPW_9O_{34}]$ ("Δ-PW_9") 9-wolframofosfatul de sodiu termolizat, s-a studiat capacitatea acestuia de a funcționa ca ligand pentru cationul tranzițional Pd(II) și formarea prin reacție directă a heteropolianionului $[Pd_4(PW_9O_{34})_2]^{10-}$[1,2].

Primul polioxocomplex de tipul $Z_4(PW_9)_2$ unde Z = Co(II) a fost izolat de Weakley și colaboratorii [3]. În următorii ani s-au preparat o serie de alți heteropoliwolframofosfați dimeri disubstituiți, de tipul celui prezentat mai sus, cu metale tranziționale divalente, Z = Co, Cu, Zn, Mn, Ni, pentru care s-au intreprins studii atât în soluție cât și în stare cristalină și s-au realizat modalități diferite de sinteză și separare [4-9].

Partea experimentală

Condițiile optime de sinteză au fost stabilite cu ajutorul spectroscopiei, conductometriei și fotocolorimetriei.

Toate chimicalele folosite sunt reactivi chimici p.a., și anume:

- wolframat de sodiu $Na_2WO_4.2H_2O$ - reactiv Fluka,
- acid o-fosforic H_3PO_4 85% - reactiv Merk,
- acid acetic glacial CH_3COOH 98% - Reactivul București,
- clorură de paladiu anhidră $PdCl_2$ - reactiv Fluka.

Sintezele s-au făcut în apă distilată.

Heteropolianionul trilacunar B, α - $Na_8[HPW_9O_{34}]$ a fost sintetizat conform literaturii de specialitate [5].

Spectrele de absorbție UV s-au înregistrat pe amestecuri, conform raportului de combinare 4Pd(II) : $2[HPW_9O_{34}]^{8-}$ la diferite valori ale *p*H-ului și la diferite temperaturi. Măsurătorile s-au făcut cu ajutorul unui spectrofotometru Specord UV-Vis cu înregistrare automată.

Pentru a stabili stoichiometria reacției s-a făcut studiul conductometric pentru sistemul Pd(II) : D-PW_9, realizat cu un conductometru tip Radelkis OK-102, prin metoda rapoartelor molare.

Ing. CRISTINA RAȚIU, ing. DAN MACAROVICI, ing. TRAIAN BUDIU și ing. RODICA VĂȚULESCU, Institutul de Chimie "Raluca Ripan", Cluj-Napoca

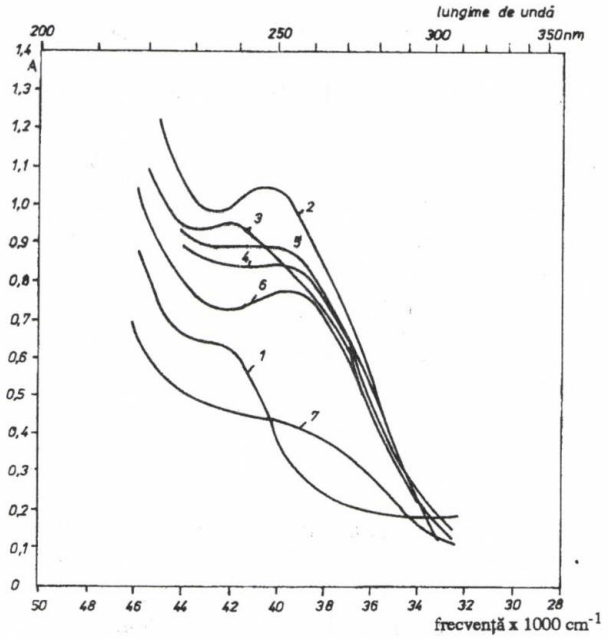


Fig. 1. Spectrele de absorbție UV înregistrate pe probele 4Pd(II): 2Δ-PW_9 la diferite valori ale *p*H-ului:
1) $PdCl_2$, c = 2x01^{-4}M; 2) Δ-PW_9, c=10^{-4}M; 3) *p*H=3; 4) *p*H=4; 5) *p*H=5; 6) *p*H=6; 7) *p*H=7

Raportul de combinare cation metalic : heteropoliligand s-a realizat și prin studiul fotocolorimetric, cu ajutorul unui fotocolorimetru FEK-56 PM iar măsurătorile s-au făcut la λ = 480 nm (filtru albastru).

Rezultate și discuții

Pentru determinarea condițiilor optime de sinteză s-au preparat amstecuri Pd(II) : Δ-PW_9 în raport stoichiometric de 4 : 2, pentru care s-au variat succesiv *p*H-ul și temperatura. Pentru aceste probe s-au înregistrat spectrele de absorbție UV pe domeniul 32.000-50.000 cm-1 .

În conformitate cu procesul de policondensare și formare a polioxometalaților în cazul complecșilor cu structuri derivate din structura Keggin, se obține o bandă de absorbție la frecvență mare, în ultravioletul îndepărtat $\nu \cong$ 46.000-50.000 cm^{-1} , datorită transferului de sarcină în legăturile M=O terminale și o bandă la frecvență mai mică $\nu \cong$ 38.000-42.000 cm^{-1} , atribuită transferului de sarcină ce are loc în legăturile tricentrice M-O-M de la oxigenii "ecuatoriali" la atomii metalici M (unde M= W(VI)) [1,10-12]. Deoarece modificările spectrale în funcție de speciile polioxocondensate formate apar în domeniul de frecvență joasă (banda de la frecvență mare, din ultravioletul îndepărtat apare și la ionul wolframat simplu WO_4^{2-}), în studiul de formare a heteropolianionului de paladiu s-au luat în considerare doar aceste benzi prezentate în figura 1.

Studiul spectrofotometric s-a făcut pe probe de amestecuri de soluții de $PdCl_2$ de concentrație 2.10^{-4} M peste care s-a adăugat stoichiometric conform raportului de combinare Pd(II) : Δ-PW_9 = 4:2, soluție de heteropoliwolframofosfat B, α -$Na_8[HPW_9O_{34}].26H_2O$, la valori întregi ale *p*H-ului cuprinse între 3 și 7.

Sunt prezentate în figura 1 spectrele de absorbție UV ale probelor sintetizate la valori ale *p*H-ului = 3-7, precum și spectrul de absorbție al sării de paladiu $PdCl_2$ și a heteropoliligandului Δ-PW_9 .

Se observă din spectrele UV că domeniul de *p*H de formare a complexului este cuprins între 4 și 6, probele având o bandă de absorbție aplatizată la $\nu \cong$ 39.500 cm^{-1}, diferită de banda de absorbție a ligandului de proveniență D-PW9 , care are un maxim la $\nu \cong$ 40.200 cm^{-1} .

Proba sintetizată la *p*H = 3 prezintă un spectru foarte asemănător până la identitate cu spectrul soluției de $PdCl_2$, ceea ce denotă că nu are loc formarea complexului, iar proba de *p*H = 7 prezintă o bandă cu un maxim mult atenuat , practic nu se mai înregistrează absorbție.

Pentru probele situate în domeniul de *p*H apropiat celui de formare a complexului, adică *p*H = 4-6 s-a studiat infleunța temperaturii. S-au făcut studii pe probe sintetizate la temperatura camerei, 80°C, la fierbere 15 minute și la fierbere prelungită timp de 60 min. S-a urmărit astfel influența temperaturii și durata de fierbere pentru probele de *p*H = 4,5 și 6 iar rezultatele sunt înscrise în tabelul 1.

Tab. 1

VARIAȚIA ABSORBȚIEI LA $\nu \cong 39.500\ cm^{-1}$ ÎN FUNCȚIE DE *p*H ȘI TEMPERATURĂ

Temperatura de sinteză	$E \cong 39.500\ cm^{-1}$		
	pH=4	pH=5	pH=6
20°C	0,58	0,70	0,34
80°C	0,66	0,78	0,40
la fierbere	0,62	0,76	0,38
fierbere 15 min	0,60	0,73	0,36
fierbere 60 min	0,60	0,67	0,26

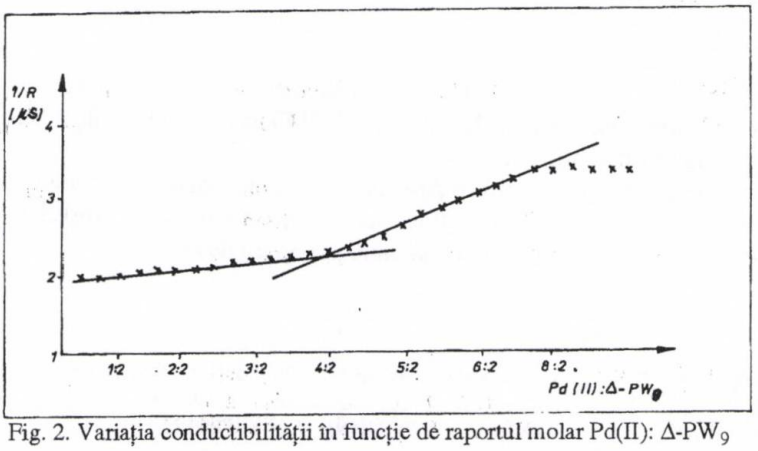


Fig. 2. Variația conductibilității în funcție de raportul molar Pd(II): Δ-PW_9

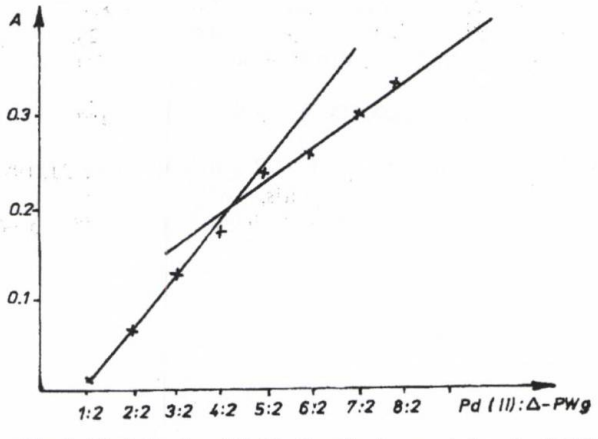


Fig. 3. Variația absorbției în funcție de raportul molar Pd(II): Δ-PW_9

Conform rezultatelor înscrise în tabelul 1 se observă că *p*H-ul optim de formare a heteropoliwolframofosfatului de paladiu $Pd_4(PW_9)_2$ este 5, pentru care s-a obținut maximul de absorbție pentru proba sintetizată la temperatura de 80°C.

Probele sintetizate la *p*H = 4 prezintă absorbții puțin mai mici decât probele de *p*H = 5 iar probele de *p*H = 6 prezintă absorbții mult mai mici deât proba de *p*H = 5.

În studiul conductometric s-a urmărit practic variația conductibilității amestecului în funcție de raportul molar al reactanților în soluții tampon de *p*H = 5.

Concentrația soluțiilor de lucru folosite a fost pentru polioxoligandul D-PW_9 $T_W = 0,0008946$, peste care s-a adăugat $PdCl_2$ soluție cu $T_{Pd} = 0,001064$, astfel încât să se realizeze rapoarte Pd(II) : Δ-PW_9 = 1:2 până la 8:2. Curba conductometrică este prezentată în figura 2.

Curba de titrare conductometrică obținută este formată din două segmente ce se intersectează la

raportul molar Pd(II) : D-PW9 de 4:2, ceea ce demonstrează formarea complexului conform reacției de mai jos:

$$4Pd^{2+} + 2[PW_9O_{34}]^{9-} = [Pd_4(PW_9O_{34})_2]^{10-}$$

Primul segment al curbei prezintă o slabă creștere a conductibilității ca urmare a complexării ionului Pd(II) cu formarea heteropolianionului $[Pd_4(PW_9O_{34})_2]^{10}$, iar la un raport molar de combinare mai mare de 4:2 se observă o creștere accentuată a conductibilității ca urmare a excesului de ioni de Pd(II) din soluție peste raportul stoichiometric de formare a complexului.

Având în vedere că soluția heteropolianionului de paladiu are culoare maro-brună, s-a urmărit prin titrare fotocolorimetrică variația absorbției soluțiilor probelor de amestecuri Pd(II) : D-PW9 cu diferite rapoarte molare de combinare de la 1:2 până la 8:2. Concentrația soluțiilor de lucru a fost de $5x10^{-4}$ M. Sintezele în fiecare caz au fost conduse la *p*H=5 și la temperatura de 80°C. Curba de titrare fotocolorimetrică este dată în figura 3 și prezintă un punct de inflexiune corespunzător raportului molar Pd(II) : Δ-PW9 = 4:2 confirmând formarea complexului. Măsurarea absorbției probelor s-a efectuat în fiecare caz după 15 minute de la sinteză.

Concluzii

Studiile efectuate în această lucrare demonstrează capacitatea de coordinare a heteropoliwolframofosfatului trilacunar $Na_8[HPW_9O_{34}].26H_2O$ la cationul divalent la paladiu și formarea heteropolianionului dimer disubstituit $[Pd_4(PW_9O_{34})_2]^{10-}$.

Condițiile optime de formare a heteropolianionului (*p*H, temperatură) s-au stabilit prin studiu spectrofotometric, iar raportul de combinare cation metalic: ligand trilacunar a fost determinat cu ajutorul titrării conductometrice și fotocolorimetrice în domeniul *p*H optim de formare.

Bibliografie

1.POPE, M.T., Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, Tokyo, 1983.
2.KNOTH, W.H., DOMAILLE, P.J. și FARLEE, R.D., Organometallics 4, 1985, p. 62
3.WEAKLEY, T.J.R., EVANS, H.T., SHOWELL, J.S, TOURNE, G.F. și TOURNE, C.M., J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1973, p. 139
4.EVANS,H.T.; TOURNE, C.M. și WEAKLEY, T.J.R., J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1986, p. 2699
5.FINKE, R.G., DROEGE, M.W. și DOMAILLE, P.J., Inorg.Chem. 26, 1987, p. 3886
6.KIRK , A.D., RISKE, W., LYON,D.K., RAPKO, B. și FINKE, R.G., Inorg.Chem. 28, 1989, p. 797
7.GOMEZ-GARCIA,C.J., CORONADO, E., GOMEZ-ROMERO, P. și CASAN-PASTOR,N., Inorg.Chem. 32, 1993, p. 89
8.GOMEZ-GARCIA,C.J., CASAN-PASTOR,N, CORONADO,E, BAKER,L.C.W. și POURROY,G., J.Appl.Phys. **67**, nr. 9, 1990, p. 5995
9.GOMEZ-GARCIA,C.J., CORONADO,E. și BORRAS-ALMENAR, J.J., Inorg.Chem. 31, 1992, p. 1667
10.SOUCHAY, P., Inorg.Mineraux Condenses, Masson et C^ie, Paris, 1969.
11.VARGA, G.M. JR., PAPACONSTANTINOU, E. și POPE, M.T., Inorg.Chem. 9, 1990, p. 662
12.SO, HYUNSOO; POPE, M.T., Inorg.Chem. 11, 1972, p. 1441

Intrat în redacție: 3 VIII 1997

raportul molar Pd(II) : D-PW9 de 4:2, ceea ce demonstrează formarea complexului conform reacției de mai jos:

$$4Pd^{2+} + 2[PW_9O_{34}]^{9-} = [Pd_4(PW_9O_{34})_2]^{10-}$$

Primul segment al curbei prezintă o slabă creștere a conductibilității ca urmare a complexării ionului Pd(II) cu formarea heteropolianionului $[Pd_4(PW_9O_{34})_2]^{10}$, iar la un raport molar de combinare mai mare de 4:2 se observă o creștere accentuată a conductibilității ca urmare a excesului de ioni de Pd(II) din soluție peste raportul stoichiometric de formare a complexului.

Având în vedere că soluția heteropolianionului de paladiu are culoare maro-brună, s-a urmărit prin titrare fotocolorimetrică variația absorbției soluțiilor probelor de amestecuri Pd(II) : D-PW9 cu diferite rapoarte molare de combinare de la 1:2 până la 8:2. Concentrația soluțiilor de lucru a fost de $5x10^{-4}$ M. Sintezele în fiecare caz au fost conduse la *p*H=5 și la temperatura de 80°C. Curba de titrare fotocolorimetrică este dată în figura 3 și prezintă un punct de inflexiune corespunzător raportului molar Pd(II) : Δ-PW9 = 4:2 confirmând formarea complexului. Măsurarea absorbției probelor s-a efectuat în fiecare caz după 15 minute de la sinteză.

Concluzii

Studiile efectuate în această lucrare demonstrează capacitatea de coordinare a heteropoliwolframofosfatului trilacunar $Na_8[HPW_9O_{34}].26H_2O$ la cationul divalent la paladiu și formarea heteropolianionului dimer disubstituit $[Pd_4(PW_9O_{34})_2]^{10-}$.

Condițiile optime de formare a heteropolianionului (*p*H, temperatură) s-au stabilit prin studiu spectrofotometric, iar raportul de combinare cation metalic: ligand trilacunar a fost determinat cu ajutorul titrării conductometrice și fotocolorimetrice în domeniul *p*H optim de formare.

Bibliografie

1.POPE, M.T., Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, Tokyo, 1983.
2.KNOTH, W.H., DOMAILLE, P.J. și FARLEE, R.D., Organometallics 4, 1985, p. 62
3.WEAKLEY, T.J.R., EVANS, H.T., SHOWELL, J.S, TOURNE, G.F. și TOURNE, C.M., J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1973, p. 139
4.EVANS,H.T.; TOURNE, C.M. și WEAKLEY, T.J.R., J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1986, p. 2699
5.FINKE, R.G., DROEGE, M.W. și DOMAILLE, P.J., Inorg.Chem. 26, 1987, p. 3886
6.KIRK , A.D., RISKE, W., LYON,D.K., RAPKO, B. și FINKE, R.G., Inorg.Chem. 28, 1989, p. 797
7.GOMEZ-GARCIA,C.J., CORONADO, E., GOMEZ-ROMERO, P. și CASAN-PASTOR,N., Inorg.Chem. 32, 1993, p. 89
8.GOMEZ-GARCIA,C.J., CASAN-PASTOR,N, CORONADO,E, BAKER,L.C.W. și POURROY,G., J.Appl.Phys. **67**, nr. 9, 1990, p. 5995
9.GOMEZ-GARCIA,C.J., CORONADO,E. și BORRAS-ALMENAR, J.J., Inorg.Chem. 31, 1992, p. 1667
10.SOUCHAY, P., Inorg.Mineraux Condenses, Masson et C^ie, Paris, 1969.
11.VARGA, G.M. JR., PAPACONSTANTINOU, E. și POPE, M.T., Inorg.Chem. 9, 1990, p. 662
12.SO, HYUNSOO; POPE, M.T., Inorg.Chem. 11, 1972, p. 1441

Intrat în redacție: 3 VIII 1997

RĂZVAN ONOFREI

Analiza termodinamică a instalațiilor cu ciclu termodinamic combinat, cu reacții chimice și funcționare continuă

C.Z.: 621.1.016.7

This paper carries out a systematic study on theromdynamics of reversible operation of chemical closed cycle systems of the continus type. In these systems, it is possible to realise refrigerating, heat pumping and heat transforming with the possiibilities of utiliding waste industrial heat and solar energy. The real operating of these units is, obviously, irreversible. Although, this kind of thermodynamic analysis is of great interest and enables the systematising of the information about operating possibilities of such devices.

Este recunoscut faptul că în paralel cu găsirea și dezvoltarea de noi surse de energie se caută cu tot mai multă seriozitate noi moduri de utilizare și gestionare eficientă a surselor de energie deja cunoscute. În acest context se are în vedere utilizarea rațională a cantităților mari de energie rezultate din procesele industriale, conținute în apa sau gazele de temperaturi nu foarte ridicate (~200°C). Altă sursă de energie de nivel scăzut este energia solară obținută cu ajutorul panourilor colectoare. Utilizarea instalațiilor cu ciclu termodinamic închis este cea mai eficientă tehnologie de obținere de frig și/sau căldură, prezentând abilitatea de utilizare a acestor surse de energie de nivel scăzut. Instalațiile de răcire și/sau încălzire cu ciclu termodinamic închis cu reacții chimice reprezintă o alternativă fezabilă la instalațiile tradiționale cu comprimare mecanică a vaporilor, cu absorbție sau cu jet, având în raport cu acestea o serie de avantaje:

- eficiență exergetică ridicată;
- posibilitatea de utilizare a unor agenți de lucru ecologici;
- densitate energetică mare și deci compactitate mare;
- domeniul de temperaturi în care este posibilă funcționarea, mult mai larg.

În această categorie de instalații se încadrează și unitățile ICCCC (Instalații cu ciclu termodinamic combinat, cu reacții chimice și funcționare continuă).

Descriere constructivă și funcționare generală

Lauerhass L. N. și Rudd D. N. [1], Saito Y., Kameyama H. și Yoshida K. [2] și Wikoff P., Suciu D., Schutte W., Carpenter G., Forsness V.și Prisbrey K.P. [3] prezintă diferite aspecte referitoare la descrierea constructivă și funcțională a unităților ICCCC. O unitate ICCCC este compusă dintr-un ansamblu de trei reactoare și trei separatoare. În figura 1 este prezentată schema unei unități ICCCC.

Funcționarea unei unități ICCCC cuprinde următoarele procese:

- în reactorul 1 are loc reacția chimică: $fF + d \rightleftharpoons eE + aA$ la temperatura T_1;
- în reactorul 2 are loc reacția chimică: $cC + eE \rightleftharpoons bB + fF$ la temperatura T_2;
- în reactorul 3 are loc reacția chimică: $aA + bB \rightleftharpoons cc + Dd$ la temperatura T_3;
- în separatorul 1 are loc separarea amestecului (F + D + E + A) în (F + D), E și A la temperatura T_1;
- în separatorul 2 are loc separarea amestecului (C + E + B + F) în (C + E), B și F la temperatura T_2;
- în separatorul 3 are loc separarea amestecului (A + B + C + D) în (A + B), C și D la temperatura T_3.

Ing. RĂZVAN ONOFREI, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

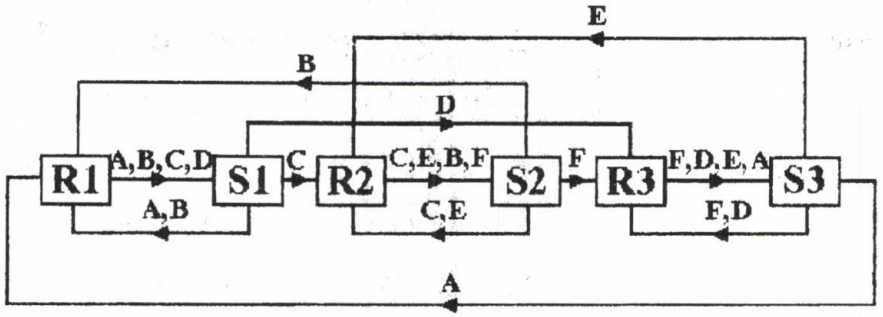


Fig. 1. Configurația unei unități ICCCC

Analiză termodinamică

LAUERHASS L. N. și RUDD D. N. [1] tratează câteva aspecte referitoare la termodinamica funcționării unei unități ICCCC. Acestea sunt prezentate în continuare.

Valorile temperaturilor T_1, T_2 și T_3 satisfac relațiile:

$$T_1 > T_2 \quad (1)$$

$$T_2 > T_3 \quad (2)$$

Pentru ca un asemenea ciclu să poată fi implementat este necesar ca fiecare din cele trei reacții chimice să fie deplasate substanțial spre produși, la echilibru. Astfel, fezabilitatea termodinamică poate fi exprimată de următoarele condiții :

$$\Delta G_1 = G_E + G_A - G_F - G_D < g \quad (3)$$

$$\Delta G_1 = G_B + G_F - G_C - G_E < g \quad (4)$$

$$\Delta G_1 = G_C + G_D - G_A - G_B < g \quad (5)$$

Un ciclu închis de reacții chimice utilizat în funcționarea unei ICCCC poate fi reprezentat și ca un set de semireacții chimice de forma :

$$aA \rightleftharpoons dD$$
$$cC \rightleftharpoons bB$$
$$fF \rightleftharpoons eE$$

Fiecare din aceste semireacții participă în câte două reacții ale ciclului, o dată în sens direct și o dată în sens invers. Rezultă că fiecare semireacție aduce o contribuție nulă la stoechiometria globală a ciclului. Astfel, orice secvență închisă de n semireacții definește un ciclu închis cu n etape cu reacție globală nulă. O semireacție poate fi reprezentată într-o diagramă (G,T) de o dreaptă ce satisface relația:

$$G = H - TS \quad (6)$$

iar o reacție, de ansamblul de două drepte corespunzătore semireacțiilor ce o compun.

Este necesar ca temperatura de operare a unei reacții să se afle în domeniul de fezabilitate termodinamică. Pentru simplicitate, în considerațiile ce urmează o reacție este considerată fezabilă dacă variația energiei libere standard este negativă (g = 0 J). Entalpia de reacție la temperatura T este dată de diferența dintre valorile corespunzătoare ale intersecțiilor tangentelor curbelor de variație a energieie libere, în punctele corespunzătoare temperaturii T, cu axa energiei libere. Dacă dependența energiei libere de temperatură este liniară atunci entalpia de reacție este egală cu diferența de energie liberă a celor două semireacții la zero absolut.

În literatura de specialitate, totuși, nu a fost dezvoltată o analiză termodinamică consistentă, unitară, completă și coerentă. În cele ce urmează va fi prezentată o astfel de analiză.

Dacă se ține cont de relația (6) se poate scrie pentru fiecare dintre cele trei reacții chimice ale ciclului o relație de forma:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

Dacă se consideră o funcționare reversibilă a unei unități ICCCN atunci se poate scrie relația:

$$\Delta G_i = 0 \text{ unde } i = 1...3 \quad (8)$$

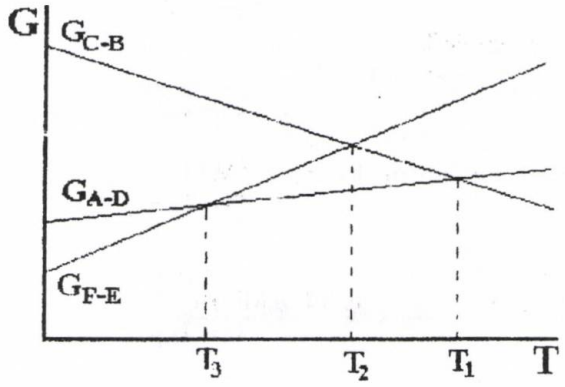


Fig. 2. Prezentarea funcționării unei unități ICCCC
într-o diagramă (G, T)

Prin combinarea relației (7) cu relația (8) rezultă:

$$DGi = \frac{\Delta H_i}{T_i} \text{ unde } i = 1...3 \quad (9)$$

În figura 2 este prezentată funcționarea unei unități ICCCC într-o diagramă (G,T). Analiza geometrică a acestei diagrame conduce la relațiile:

$$\Delta H_1 = H_{C-B} - H_{A-D} \quad (10)$$
$$\Delta H_2 = H_{C-B} - H_{F-E} \quad (11)$$
$$\Delta H_3 = H_{A-D} - H_{F-E} \quad (12)$$
$$\Delta S_1 = S_{A-D} - S_{C-B} \quad (13)$$
$$\Delta S_2 = S_{F-E} - S_{C-B} \quad (14)$$
$$\Delta S_3 = S_{F-E} - S_{A-D} \quad (15)$$

Combinarea relațiilor (10) - (12) conduce la:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_3 \quad (16)$$

iar combinarea relațiilor (13) - (15) conduce la:

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta S_3 \quad (17)$$

ținând cont de relația (9), relația (17) se transformă în:

$$\frac{\Delta H_2}{T_2} = \frac{\Delta H_1}{T_1} + \frac{\Delta H_3}{T_3} \quad (18)$$

Rezolvarea sistemului de ecuații format din relațiile (16) și (18) conduce la soluțiile:

$$\frac{\Delta H_1}{\Delta H_3} = \frac{T_1 (T_2 - T_3)}{T_3 (T_1 - T_2)} \quad (19)$$

$$\frac{\Delta H_2}{\Delta H_3} = \frac{T_3 (T_1 - T_3)}{T_3 (T_1 - T_2)} \quad (20)$$

O unitate ICCCC poate fi operată în două tipuri de funcționare cu două subcicluri, tipuri care sunt prezentate în continuare:

1. Funcționare de tip DI (ciclu Direct - ciclu Invers)

Relația în care se află nivelele termice ale celor două cicluri este: nivelul termic al ciclului direct este superior nivelului termic al ciclului invers.

În acest tip de funcționare reacțiile 1 și 3 sunt endoterme iar reacția 2 este exotermă și este posibilă utilizarea unităților ICCCC în trei moduri de funcționare: MF (mașină frigorifică), PC (pompă de căldură), MF-PC (mașină frigorifică - pompă de căldură). Sursele de căldură reprezintă:

- sursa de căldură de nivel termic T_1:
- sursa de energie, pentru toate cele trei moduri

$$T_2 = T_{SE} \quad (21)$$

- sursa de căldură de nivel termic T_2:
  - mediul ambiant, pentru modul MF

$$T_2 = T_{MA} \quad (22)$$

  - utilizatorul de căldură, pentru modurile PC și MF-PC

$$T_2 = T_{UC} \quad (23)$$

- sursa de căldură de nivel termic T3:
  - utilizatorul de frig, pentru modurile MF și MF-PC

$$T_3 = T_{UF} \quad (24)$$

  - mediul ambiant, pentru modul PC

$$T_3 = T_{MA} \quad (25)$$

În conformitate cu descrierea funcțională prezentată se pot scrie expresiile eficienței energetice:

$$\varepsilon_{MF} = \frac{Q_3}{Q_1} \quad (26)$$

$$\varepsilon_{PC} = \frac{Q_2}{Q_1} \quad (27)$$

$$\varepsilon_{MF-PC} = \frac{Q_2 + Q_3}{Q_1} \quad (28)$$

Se pot scrie relațiile:

$$Q_1 = \frac{D_F}{a}\Delta H_1 \quad (29)$$

$$Q_2 = \frac{D_C}{c}\Delta H_2 \quad (30)$$

$$Q_3 = \frac{D_A}{f}\Delta H_3 \quad (31)$$

Deasemenea, stoechiometria reacțiilor chimice permite scrierea relațiilor:

$$\frac{D_A}{D_F} = \frac{a}{f} \quad (32)$$

$$\frac{D_C}{D_F} = \frac{c}{f} \quad (33)$$

Combinarea relațiilor (26) - (28) cu relațiile (29) - (31) și (32) -(33) conduce la:

$$\varepsilon_{MF} = \frac{\Delta H_3}{\Delta H_1} \quad (34)$$

$$\varepsilon_{PC} = \frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} \quad (35)$$

$$\varepsilon_{MF-PC} = \frac{\Delta H_2 + \Delta H_3}{\Delta H_1} \quad (36)$$

În conformitate cu relațiile (19) și (20), relațiile (34) - (36) devin:

$$\varepsilon_{MF} = \frac{T_3(T_1 - T_2)}{T_1(T_2 - T_3)} \quad (37)$$

$$\varepsilon_{PC} = \frac{T_2(T_1 - T_3)}{T_1(T_2 - T_3)} \quad (38)$$

$$\varepsilon_{MF-PC} = \frac{T_3(T_1 - T_2) + T_2(T_1 - T_3)}{T_1(T_2 - T_3)} \quad (39)$$

Relațiile (37) - (39) se pot rescrie, ținând cont de relațiile (21) - (25) astfel:

$$\varepsilon_{MF} = \frac{T_{UF}(T_{SE} - T_{MA})}{T_{SE}(T_{MA} - T_{UF})} \quad (40)$$

$$\varepsilon_{PC} = \frac{T_{UC}(T_{SE} - T_{MA})}{T_{SE}(T_{UC} - T_{MA})} \quad (41)$$

$$\varepsilon_{MF-PC} = \frac{T_{UF}(T_{SE} - T_{MA}) + T_{UC}(T_{SE} - T_{UF})}{T_{SE}(T_{UC} - T_{UF})} \quad (42)$$

Funcționarea de tip ID (ciclu Invers - ciclu Direct)

Relația în care se află nivelele termice ale celor două cicluri este: nivelul termic al ciclului invers este superior nivelului termic al ciclului direct.

În acest tip de funcționare reacțiile 1 și 3 sunt exoterme iar reacția 2 este endotermă și este posibilă utilizarea unităților ICCCC în modul de funcționare TC (transformator de căldură). Sursele de căldură reprezintă:

- sursa de căldură de nivel termic T_1:
- utilizatorul de căldură

$$T_1 = T_{UC} \tag{43}$$

- sursa de căldură de nivel termic T_2:
- sursa de energie

$$T_2 = T_{SE} \tag{44}$$

- sursa de căldură de nivel termic T3:
- mediul ambiant

$$T_3 = T_{MA} \tag{45}$$

În conformitate cu descrierea funcțională prezentată se poate scrie expresia eficienței energetice:

$$\varepsilon_{TC} = \frac{Q_1}{Q_2} \tag{46}$$

Combinarea relației (46) cu relațiile (29) - (30) și (32) - (33) conduce la:

$$\varepsilon_{TC} = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} \tag{47}$$

În conformitate cu relațiile (19) și (20), relația (47) devine:

$$\varepsilon_{TC} = \frac{T_1(T_2 - T_3)}{T_2(T_1 - T_3)} \tag{48}$$

Relația (48) se poate rescrie, ținând cont de relațiile (43) - (45) astfel:

$$\varepsilon_{TC} = \frac{T_{UC}(T_{SE} - T_{MA})}{T_{SE}(T_{UC} - T_{MA})} \tag{49}$$

Concluzii

Analiza expresiilor eficienței energetice pentru ambele tipuri de funcționare prezentate arată că acestea sunt identice cu expresiile eficienței energetice ale ciclurilor Carnot ideale analoage. Acest lucru era de așteptat atât timp cât s-a considerat o funcționare reversibilă a instalațiilor. Funcționarea reală a unităților ICCCC este în mod evident ireversibilă. Cu toate acestea analiza termodinamică prezentată își dovedește utilitatea prin aceea că:

-poate conduce la o mai bună înțelegere a modului de funcționare a acestor instalații;

-luând în discuție toate tipurile și modurile de funcționare oferă informații asupra oportunităților de exploatare a acestor instalații;

-oferă o bază pentru elaborarea unor analize termodinamice pentru funcționarea reală a unor instalații concrete.

În cazul elaborării unei analize termodinamice pentru funcționarea reală trebuie să se țină cont de sursele de ireversibilitate. În continuare sunt prezentate câteva aspecte în legatură cu acestea:

1. În cadrul considerațiilor anterioare nu s-a ținut seama de debitele de căldură sensibilă vehiculate în instalație la trecerea reactanților de la un nivel termic la altul. Pentru ca aceste debite de căldură să nu fie schimbate cu surse exterioroare, ceea ce ar conduce la scăderea eficienței energetice, se poate realiza o recuperare internă. Totuși recuperarea nu poate fi totală datorită utilizării unor schimbătoare de căldură neideale din punct de vedere termodinamic. Pentru a diminua influența acestei surse de ireversibilitate asupra valorii eficienței energetice, în proiectarea unei unități ICCCC, trebuie avute în vedere următoarele criterii:

- Criteriul densității energetice maxime. Îndeplinirea acestui criteriu conduce la obținerea unei instalații cu debite masice minime de reactanți și deci în concluzie la diminuarea factorului debit masic din produsul (debit masic) . (căldură specifică). Acest criteriu poate fi îndeplinit prin implementarea unor reacții cu entalpie de reacție ridicată.

- Criteriul căldurii specifice minime. Îndeplinirea acestui criteriu conduce la diminuarea factorului căldură specifică din produsul (debit masic) . (căldură specifică). Acest criteriu poate fi îndeplinit prin alegerea unor reactanți cu căldură specifică scăzută.

2. În cadrul considerațiilor anterioare nu s-a ținut seama de debitele de energie mecanică introduse în sistem, necesare transportului reactanților între utilaje. Pentru a diminua influența acestei surse de ireversabilitate asupra valorii eficienței energetice, în proiectarea unei unități ICCCC trebuie determinate condiții hidrodinamice care să conducă la un consum de energie mecanică minim.

Notații

a - coeficient stoechiometric;
c - coeficient stoechiometric;
D - debit molar;
f - coeficient stoechiometric;
g - valoarea maximă a energiei libere de reacție;
G - energie liberă;
ΔG - energie liberă de reacție;
H - entalpie;
ΔH - entalpie de reacție;
Q - debit termic;
S - entropie;
ΔS - entropie de reacție;
T- temperatură absolută;

ε - eficiență energetică.

Indici

1 - nivelul termic 1;
2 - nivelul termic 2;
3 - nivelul termic 3;
A - compusul chimic A;
B - compusul chimic B;
C - compusul chimic C;
D - compusul chimic D;
E - compusul chimic E;
F - compusul chimic F;
MA - mediul ambiant;
MF - mașină frigorifică;
MF-PC - mașină frigorifică- pompă de căldură;
PC - pompă de căldură;
SE - sursa de energie;
TC - transformator de căldură;
UC - utilizatorul de căldură;
UF - utilizatorul de frig.

Bibliografie

1. LAUERHASS L. N. și RUDD D. N., Chem. Eng. Sci, **36**, nr.5, 1981, p. 803
2. SAITO Y., KAMEYAMA H. și YOSHIDA K., Int. J. Energy Res., **11**, nr., 1987,p. 549
3. WIKOFF P., SUCIU D., SCHUTTE W., CARPENTER G., FORSNESS V. și PRISBREY K., Heat Recovery Syst. CHP, **12**, nr. 5, 1992 ,p. 377

Intrat în redacție: 16.II 1998

DUMITRA LUCAN
MANUELA FULGER
GHORGHIȚA JINESCU

Aspecte privind procesul de îndepărtare a depunerilor din generatorul de abur CANDU prin metoda chimică

C.Z.: 620.193

The removal of corrosion products opens the possibility to eliminate causes of defects on heat transfer tubes by removing the corrosion products and trapped impurities.

The purpose of this paper is to establish the corrosion behaviour of the Iy-800 (material of the tube) and SA 508 cl.2 (material of the tubesheet) after the chemical cleaning of the steam generator (SG) on the secondary circuit specific components. On the surface of these materials there are initial depositions consisting of oxides and corrosion products. The chemical cleaning was made at temperatures between 90-95°C. The substances included in the chemical cleaning solution are: citric acid, Na_2EDTA, HEDTA, ammonium citrate, hydrazine hydrate and thiourea.

After the chemical cleaning the samples were passivated and corrosion-tested at the typical parameters of the SG secondary circuit (demineralized water, pH=9.5 - AVT - at a temperature of 265°C and a pressure of 5.1 MPa).

The paper presents the results of metallographic and X-ray diffraction examinations as well as the reasons for selecting the best solution for the chemical cleaning.

Produșii de coroziune generați prin acțiunea aburului, apei sau condensului asupra diverselor tipuri de oțeluri care compun circuitul secundar al unei centrale nucleare PHWR (Pressurized Heavy Water Reactor) sunt transportați cu ajutorul apei de răcire în partea circuitului secundar cuprins în generatorul de abur (GA). Cantități de ordinul sutelor de kilograme pot fi colectate de pe aceste suprafețe. Depunerile care se formează în GA sunt compuse, în principal, din oxizi metalici si cupru dispersat în matricea de oxizi (cuprul apare în cazul în care în circuitul secundar există componente realizate din materiale care conțin acest element). Depunerile pot forma un strat uniform sau pot fi distribuite neuniform. În aceste depuneri au tendința să se concentreze clorurile acide și alte impurități solubile în apă. Prezența depunerilor în generatorul de abur nu numai că diminuează eficiența transferului termic dar produce și o accelerare a coroziunii tuburilor GA [1].

Impuritățile si produșii de coroziune care există în generatorul de abur se concentrează în depunerile poroase de pe placa tubulară a acestuia. Reacțiile chimice care au loc între componenții soluțiilor concentrate generează un mediu deosebit de corosiv. Prezența mediului corosiv și a crevaselor dintre tuburi și placa tubulară, determină apariția coroziunii localizate care face ca o parte din tuburi să nu mai poată asigura transferul termic dintre fluidele aparținând celor două circuite: primar și secundar.

Ing. DUMITRA LUCAN și ing. MANUELA FULGER, Institutul de Cercetări Nucleare Pitești;
prof. dr. ing. GHEORGHIȚA JINESCU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

Devine astfel necesară curățarea chimică a depunerilor formate pe componentele aparținând circuitului secundar al generatorului de abur [2].

Neajunsurile provocate de existența depunerilor determină necesitatea aplicării curățării generatoarelor de abur. În lucrarea [2] este explicat în detaliu acest lucru.

Chiar și atunci când tubulatura generatoarelor de abur este realizată din oțeluri rezistente la coroziune, cum ar fi Incoloy-690 sau Incoloy-800 (cazul generatorului de abur CANDU) se impune curățarea generatorului atât pentru a evita concentrarea contaminanților corosivi în depuneri cât și pentru a menține fluxul termic și implicit performanța generatorului de abur la valorile impuse prin proiectare.

O metodă eficientă de curățare a generatoarelor de abur constă în spălarea acestora cu apă sub presiune. Principalul avantaj al acestei metode constă în faptul că înlătură dezavantajele legate de utlizarea substantelor agresive. Singurul aspect care trebuie avut în vedere este costul operării care constituie parametrul determinant al frecvenței de aplicare a prezentei metode de curățare a GA. In lucrarea [1] este descrisă realizarea spălării cu apă sub presiune prin utilizarea robotului CECIL. Acest tip de curățare, nu se poate aplica decât pentru depuneri lipsite de duritate și care nu aderă total la suprafețele pe care le acoperă.

Curățarea chimică, o altă metodă de îndepărtare a depunerilor, este utilizată de mai mult timp la generatoarele de abur din centralele PWR. Eficiența acestei metode se explică prin curățarea completă a GA, eliminarea depunerilor (în special a celor de placa tubulară) și în strânsă dependență cu avantajele menționate anterior, diminuarea coroziunii părților componente ale GA si restabilirea fluxului termic la valoarea inițială a acestuia. Această metodă se aplică în cazul depunerilor cu o duritate apreciabilă.

Dezavantajele acestei metode sunt următoarele:

- incompatibilitatea soluțiilor de curățare chimică studiate experimental cu compoziția depunerilor din GA;
- generarea deșeurilor;
- costul operării;
- intensificarea coroziunii în cazul utilizării unui inhibitor inadecvat;
- eficiența scăzută în limitarea coroziunii la reluarea operării.

Generatorul de abur poate fi curățat în întregime sau numai parțial. Curățarea parțială se face în special, pentru înlăturarea depunerilor de pe placa tubulară. Criteriul principal de evaluare a eficienței procesului de curățare chimică a componentelor generatorului de abur constă în absența sau menținerea la o valoare minimă a coroziunii în timpul procesului de dizolvare și îndepărtare a produșilor de coroziune și la reluarea operării, în condiții normale de operare, după curățarea chimică [3].

Curățarea chimică

Depunerile de pe placa tubulară si tuburile generatorului de abur CANDU conțin cantități semnificative de Fe, Ni, Cr și urme de Ca, Mg, Si, P. Prezența oxizilor de fier (Fe_2O_3,Fe_3O_4) în depuneri impune utilizarea unor soluții acide pentru îndepărtarea depunerilor. Aceste soluții vor avea în compoziție: agenți de chelatizare ce dizolvă Fe și îl mențin în stare solubilă, agenți de reducere și un inhibitor de coroziune adecvat (de preferință compuși organici care se descompun în gaze sau substanțe volatile la temperatura de operare a generatorului de abur pentru a se înlătura astfel posibilitatea rămânerii unor specii agresive în sistem).

In literatura de specialitate există numeroase lucrări referitoare la criteriile care stau la baza alegerii substanțelor din componența soluțiilor de curățare chimică.

Capacitatea agenților de chelatizare de a menține ionii metalici în soluție este determinată în primul rând de constantele de stabilitate a chelaților metalici - o valoare mare a constantei de stabilitate semnifică o concentrație mare a ionului metalic în soluție. In literatura de specialitate există tabele cu constantele de stabilitate pentru unii chelați ai ionilor metalici care pot exista în depunerile din generatorul de abur. Analizând valoarea acestor constante de stabilitate se observă că EDTA (acidul etilen-diamino-tetraacetic) este cel mai eficient agent de chelatizare. De asemenea, HEEDTA (hidroxietil EDTA) formează chelați cu o stabilitate similară celor formați de EDTA dar, în general, se optează pentru utilizarea EDTA întrucât este mult mai accesibil.

EDTA poate asigura cele două funcții: de agent de chelatizare și de acid. Totuși s-a demonstrat experimental că eficiența dizolvării fierului crește prin adăugarea acidului citric, raportul EDTA / acid citric având o valoare de aproximativ 4/1. Se pot utiliza si sărurile disodică sau tetrasodică a EDTA (Na_2EDTA, Na_4EDTA).

Acidul citric formează complecși puternici cu fierul și cuprul. Cazul ionului de cupru nu a fost discutat în această lucrare deoarece acesta nu intră în componența materialelor din circuitul secundar al CNE Cernavodă .

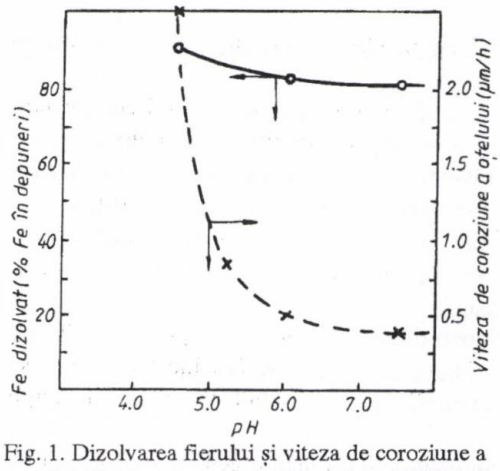


Fig. 1. Dizolvarea fierului și viteza de coroziune a oțelului carbon într-o soluție conținând EDTA (80 g/kg) și acid citric (20 g/kg) în funcție de pH (teste statice) (17g Fe_3O_4/kg solvent, temperatură 93°C, timpul de contactare 5,5 h)

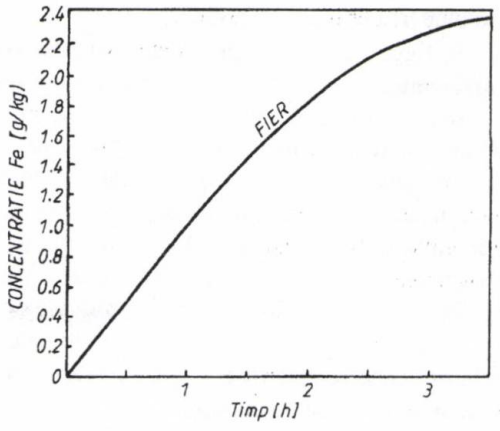


Fig. 2. Concentrația fierului într-o soluție de curățire chimică 80 g/L Na2 EDTA, 20 g/L acid citric, 5g/L hidrazină și 1g/L inhibitor pe parcursul unui test efectuat într-o buclă cu recirculare

Hidrazina este utilizată frecvent la tratarea apei de răcire din generatorul de abur pentru minimizarea continutului de oxigen și implicit pentru minimizarea coroziunii sistemului. Din aceste motive este acceptată utilizarea hidrazinei ca agent reducător în compoziția soluțiilor de curățare chimică a generatorului de abur.

Componentele din oțel carbon ale generatorului de abur sunt cele mai susceptibile la coroziune. Pentru alegerea inhibitorului de coroziune este luat în considerație continutul de cloruri sau sulfuri.Se evită utilizarea clorurilor în generatorul de abur pentru a preveni problemele ulterioare de coroziune datorate conținutului rezidual de cloruri. Aliajele de nichel întâlnite la tubulatura generatorului sunt susceptibile la coroziune fisurantă sub sarcină datorată prezenței sulfurilor. S-a stabilit ca inhibitorul să conțină mai putin de 1g/kg cloruri și 14 g/kg sulfuri în soluțiile de curățare chimică [1].

Vitezele de reacție cresc cu temperatura, de aceea este de dorit ca operația de curățare chimică să se realizeze la o temperatură cât mai ridicată. Totuși majoritatea inhibitorilor de coroziune devin instabili la temperatură ridicată. Din aceste motive, în procesul de îndepărtare a compușilor fierului, se lucrează la o temperatură optimă cuprinsă între 90°-95° C.

Componentele principale ale soluțiilor utilizate pentru îndepărtarea fierului, alese pe baza considerentelor prezentate anterior sunt: EDTA, acid citric, hidrazină și un inhibitor de coroziune. Principalii parametri utilizați la optimizarea rețetelor de curățare chimică sunt: concentrația EDTA-ului și a acidului citric si *p*H-ul soluției. Viteza de coroziune măsurată pentru concentrații ale EDTA cuprinse între 40 si 80 g/kg și 20 g/kg acid citric a fost de aproximativ 70,45 μm/h. In fiecare caz valoarea *p*H-ului la dizolvarea compușilor cu fier poate fi cuprinsă între 4,5 și 7,5 , valoarea optimă fiind egală cu 6.

In figura 1 [1], este prezentată viteza de coroziune a oțelului în functie de *p*H.

Coroziunea oțelului carbon în soluțiile de curățare chimică depinde de cantitatea de fier prezentă în soluție. Viteza de coroziune a probelor de oțel carbon într-o soluție proaspătă conținând 80 g EDTA / kg, 20 g acid citric / kg, 5 g hidrazină / kg și 1 g inhibitor / kg, cu un *p*H = 4,5 (reglat cu amoniac) a fost 0,1 μm / h. La un conținut de 17 g magnetită / kg viteza de coroziune crește la 2,5 m /h. Dacă soluția nu conține hidrazină viteza de coroziune crește ajungând la valori peste 3,8 μm /h. Creșterea vitezei de coroziune a oțelului carbon, în prezența magnetitei, se datorează prezenței ionului feric în soluție :

$$2Fe^{3+} + Fe^{0} \longrightarrow 3Fe^{2+} \quad (1)$$

Hidrazina, probabil reduce ionul feric la ionul feros, fapt care explică viteza de coroziune mai scazută în prezența hidrazinei.

Prezența inhibitorului (1 g/kg) într-o soluție de curățare chimică cu *p*H = 4,5 , determină o viteză a coroziunii < 0,1 μm / h, în absența inhibitorului viteza fiind mai mare de 3 μm / h.

Cuplajul galvanic dintre Iy 800 și oțelul carbon nu determină o creștere semnificativă a vitezei de coroziune a oțelului carbon, cu toate că pe suprafața de contact a oțelului carbon cu Iy 800 apar ciupituri.

Se observă că în crevasele formate se reține soluția de curățare și după terminarea operației, în acest

caz coroziunea se produce fie prin acțiunea soluției propriu-zise, fie prin acțiunea produșilor rezultați din descompunerea termică a acesteia .

In figura 2 [1] este prezentată evoluția concentrației fierului într-o soluție tipică de curățare pe parcursul unui test efectuat într-o instalație cu recirculare.

In generatorul de abur coroziunea este un fenomen inevitabil. Studiile care se fac au drept obiectiv diminuarea atacului corosiv ceea ce echivalează cu menținerea vitezei de coroziune sub anumite valori impuse în calculele de proiectare. Pentru a realiza acest obiectiv se impune menținerea parametrilor chimici ai apei din circuitul secundar cuprins în generatorul de abur la valorile impuse. Pentru aceasta trebuie aplicat un tratament AVT (cu amine total volatile, morfolină și ciclohexilamină) corect, dezoxigenarea completă (termic sau prin adaus de hidrazină), purificarea condensului și evitarea scurgerilor de apă de răcire la condensator .

Atunci când unul din factorii amintiți anterior sunt scăpați de sub control și când geometria locală favorizează curgerea restrictivă (vezi crevasele formate) se ajunge în situații limită, când coroziunea se inițiază și se propagă cu rapiditate. În acest caz utilizarea curățării chimice trebuie făcută cu precauție maximă .

Utilizarea curățării chimice a suprafețelor care compun crevasele formate în generatorul de abur și pe care s-a inițiat coroziunea trebuie să se facă după un studiu experimental aprofundat al comportării la coroziune la reluarea operării. Suprafețele care au suferit atac corosiv în prezența depunerilor, rămân susceptibile la coroziune după curățirea chimică. La reluarea operării, chiar în condițiile respectării cu strictețe a parametrilor chimici ai apei, procesul corosiv continuă să se desfășoare și dacă în soluția de curățare nu s-a utilizat un inhibitor adecvat sau suprafața nu a fost repasivată, procesul de coroziune se accelerează.

Coroziunea și pasivarea componentelor curățate chimic

Tipurile de coroziune care pot să apară după operația de curățare chimică, sunt coroziunea pitting și coroziunea intergranulară.

Ținând seama de comportarea la coroziune a celor două materiale, Iy-800 și SA 508 cl 2, în condițiile de operare specifice circuitului secundar cuprins în generatorul de abur, se poate aprecia că o soluție care asigură repasivarea suprafețelor din oțel carbon SA 508 va asigura implicit repasivarea suprafețelor din Iy-800, comportarea la coroziune a acestora din urmă fiind incomparabil mai bună decât a suprafețelor din SA 508. În lucrarea [4] sunt prezentate argumentele de natură teoretică și practică pe care s-a bazat alegerea rețetei de repasivare.

Știind că rolul hidrazinei constă în reducerea conținutului de oxigen din apă, iar tratamentul AVT (cu amine total volatile) conferă o oarecare alcalinitate apei, sinergismul acestor operații va avea drept rezultat obținerea unor viteze de coroziune minime pe oțelurile utilizate în mediu apos, în domeniul de temperatură 200-300°C, la concentrații ale oxigenului cuprinse între 0,1-10 mg O_2/kg H_2O și la un *p*H cuprins între 10 și 12.

In condițiile de mediu anterior menționate, pe suprafața componentelor din oțel carbon se formează un film de magnetită "duplex", filmul clasic de coroziune tip Potter-Mann.

Oricare ar fi cinetica de coroziune în apa la temperatură înaltă a aliajelor feroase (după o lege parabolică, cubică sau logaritmică), un rol important în realizarea acesteia îl are solubilitatea produșilor de coroziune, în speță cea a magnetitei formate pe oțelul carbon. Este știut faptul că oxigenul dizolvat în apă reprezintă una din principalele cauze ale coroziunii materialelor feritice, etapa finală a coroziunii acestora în apă constituind-o oxidarea $Fe(OH)_2$ instabil, în prezența oxigenului, la $Fe(OH)_3$ (rugină). Aceasta, la rândul ei, se desprinde de pe suprafața pe care s-a format în funcție de alcalinitatea mediului, conținutul de oxigen și gradul de agitare a apei .

Oxigenul dizolvat poate ataca metalul reacționând cu hidrogenul care rezultă pe suprafețele catodice, formând apa și provocând depolarizarea suprafețelor, consecința imediată fiind dizolvarea suplimentară a metalului. De asemenea, microcelulele de pe suprafața metalului, în care există oxigen în diferite concentrații, pot produce o coroziune localizată.

Se impune eliminarea completă a oxigenului și menținerea sub control strict a nivelului maxim permisibil de oxigen dizolvat.

Soluția optimă de repasivare stabilită în [2] și aplicată în cadrul experimentelor aferente prezentei lucrări, a avut compozitia: 125 mg N_2H_4/L, 20 mg NH_3/L și restul apă demineralizată până la 1 litru (pH=10,5, t=60°C).

Coroziunea este un fenomen al cărei apariție trebuie evitată atât pe parcursul operației de curățare chimică, cât și, mai ales, la reluarea operării, după curățarea depunerilor. Diferitele suprafețe care compun circuitul secundar cuprins în generatorul de abur pot fi afectate de apariția următoarelor tipuri de coroziune:

- coroziune generalizată (pierderi în greutate);
- atac intergranular;
- coroziune în puncte (pitting);
- coroziune fisurantă sub sarcină (SCC).

Factorii care conduc la apariția coroziunii se pot intercondiționa, rezultând amplificarea fenomenului. Cei mai importanți factori responsabili de apariția coroziunii sunt următorii: parametrii chimici ai apei, condensului și apei de adaos, materialele de construcție ale generatorului de abur și condensatorului, istoricul de operare al GA (inclusiv purjarea), modalitatea de îndepărtare a depunerilor utilizată și stricta evidență a infiltrării apei de răcire de la condensator.

Utilizarea curățării chimice a suprafețelor care compun crevasele formate în generatorul de abur și pe care s-a inițiat coroziunea trebuie să se facă după un studiu experimental aprofundat al comportării la coroziune la reluarea operării. Suprafețele care au suferit atac corosiv în prezența depunerilor rămân susceptibile la coroziune după curățarea chimică. La reluarea operării, chiar în condițiile respectării cu strictețe a parametrilor chimici ai apei, procesul corosiv continuă să se desfășoare și dacă în soluția de curățare nu s-a utilizat un inhibitor adecvat sau suprafața nu a fost repasivată, procesul de coroziune (pitting sau intergranulară) se accelerează.

Cercetare experimentală

Materialele Iy-800 și SA 508 cl. 2 cu depuneri simulate, testate în diverse medii au fost curățate chimic, spălate, repasivate și testate la coroziune prin autoclavizare în condiții similare celor de funcționare a circuitului secundar al generatorului de abur CANDU (temperatura 265°C, presiunea 5,1 MPa), mediul de testare fiind apa demineralizată cu *p*H-ul 9,5 reglat cu morfolină și ciclohexilamină.

Ca metode de evaluare a comportării la coroziune s-au utilizat metoda metalografică și difracția de raze X .

Materialele testate au fost Iy-800 (materialul tuburilor) și SA 508 cl.2 (materialul plăcii tubulare). S-au folosit trei tipuri de probe pentru fiecare material:

- probe paralelipipedice (20x15x2 mm - SA 508);
- tuburi din Iy-800 (φ15,9 mm, S =1,13mm, h = 15mm);
- dispozitive plane de simulare a crevasei [4].

Pentru fiecare condiție de testare (curățare) s-au folosit câte cinci probe din cele prezentate anterior având depuneri simulate [5].

La testele de coroziune prin autoclavizare s-au utilizat: probe curățate chimic, probe preoxidate si probe în stare de livrare.

Pentru curățarea chimică temperatura a fost 90-95°C și s-au utilizat următoarele soluții:

Solutia 1	Solutia 2	Solutia 3
Na_2EDTA 5g/L:	Na_2EDTA 10g/L:	Na_2EDTA 4g/L
acid citric 50g/L;	acid citric 50 g/L;	acid oxalic 30 g/L
hidrazină 22% 10,8mL/L;	hidrazină 22% 10,8 mL/L;	citrat de amoniu 50 g/L
tiouree 1g/L	tiouree 1g/L	*p*H = 3 (reglat cu amoniac).
*p*H = 3,5 (reglat cu amoniac).	*p*H = 4,5 (reglat cu amoniac sau ciclohexilamină + morfolină).	

Rezultatele examinărilor vizuale, prin difracție de raze X și metalografice au condus la concluzia că soluția nr. 2 ste adecvată pentru curățarea chimică a dispozitivelor tip crevasă.

După aplicarea operației de curățare chimică, probele de pe care au fost îndepărtate depunerile au fost spălate sub jet de apă demineralizată la temperatura de 60 - 80°C (operație similară celei care se realizează în generator după curățarea chimică pentru îndepărtarea soluției remanente) și repasivate cu o soluție conținând 125mg/L N_2H_4 si 20 mg/L NH_3, *p*H=10,5 la temperatura de 60°C [3].

După realizarea operațiilor de curățare chimică, spălare, repasivare, probele din Iy-800 și SA 508 au fost supuse testelor de coroziune prin autoclavizare, în vederea stabilirii comportării acestora la coroziune la reluarea operării în condițiile specifice circuitului secundar cuprins în generatorul de abur.

Rezultate si discuții

Examinarea probelor testate la coroziune prin autoclavizare s-a făcut vizual, gravimetric, metalografic si prin difracție de raze X.

Examinarea probelor testate a urmărit stabilirea comportării la coroziune a materialelor Iy-800 si SA 508 cl.2 în funcție de: compoziția soluției de curățare chimică, prezența sau absența crevasei, aplicarea sau neaplicarea repasivării suprafețelor curățate chimic.

Fig. 3. Probă preoxidată decrustată în soluția 2 (x500)

Fig. 4. Probă cu depuneri decrustată în soluția 2 (x500)

Fig. 5. Probă cu depuneri testată în soluția 2,5 g/L NaCl, pH=10,5 decrustată în soluția 2 (x500)

Fig. 6. Probă cu depuneri testată în soluția 5,0 g/L NaCl, pH=10,5 decrustată în soluția 2 (x50)

Examinarea metalografică s-a făcut la microscopul optic NEOPHOT 2, iar examinarea prin difracție de raze X s-a făcut pe difractometrul PHILIPS.

Rezultatele examinării vizuale și gravimetrice au fost utilizate la luarea unor decizii de continuare a lucrărilor experimentale.

Pentru probele de Iy-800 preoxidate, curățarea chimică și comportarea la coroziune post-curățare decurge similar în toate cele trei soluții, fapt evidențiat în fiugura 3.

Probele din Iy-800 cu depuneri simulate asamblate în dispozitive tip crevasă, decrustate în soluția nr.2 și testate la coroziune prin autoclavizare timp de 1200 h au pe suprafață un film subțire, aderent și continuu (fig.4).

Aspectul filmelor existente pe probele de Iy-800 cu depuneri, testate în solutie 2,5g/L NaCl cu pH=10,5, decrustate în soluția 2 si testate la coroziune 1200 h este prezentat în figura 5. Filmele sunt uniforme, continui, aderente, au o grosime de 2 μm si sunt constituite din magnetită așa cum a rezultat în urma analizei prin difracție de raze X.

Probele care anterior curățării chimice si testării la coroziune au fost supuse acțiunii unor soluții de 5,0 g/L NaCl cu pH=10,5 , au pe suprafață filme deosebit de subțiri dar care reușesc totuși să-și mențină continuitatea (fig 6). Se observă că prin creșterea agresivității soluției în care au fost imersate probele înainte de curățarea chimică, suprafața acestora a devenit mai susceptibilă la coroziune fapt evidențiat de timpul mai lung necesar pentru formarea unui film protector.

Incepând cu o soluție de testare cu concentrația 7,5 g/L NaCl, pH=10,5, în urma testelor de coroziune prin autoclavizare efectuate după curățarea depunerilor, se evidențiază apariția coroziunii (amorse de coroziune, pitturi, fisuri), fig.7.

Analizând rezultatele obtinute se poate aprecia că înainte de a opta pentru aplicarea unei metode de curățare chimică trebuie foarte bine cunoscut istoricul de operare al generatorului de abur.

Aspectul filmului prezent pe suprafața probelor de SA 508 cl.2 preoxidate, decrustate în soluția 2 si testate prin autoclavizare este prezentat în figura 8.

Pentru probele de SA 508 cl.2 cu depuneri decrustate în soluția 2 cu și fără inhibitor se observă formarea unui strat neuniform de magnetită sau chiar formarea unui film discontinuu (fig.9). Aspectul suprafeței probelor preoxidate curățate în soluția 2 și testate la coroziune este prezentat în figura 13.

In figura 10 sunt prezentate filmele existente pe probele cu depuneri de SA 508 cl.2 autoclavizate 1200 h în condiții specifice circuitului secundar cuprins în generatorul de abur. Probele au fost inițial testate în soluție cu 2,5 g/l NaCl, pH=10,5 si curățite chimic în soluția nr.2. Se observă că pe suprafetele decrustate testate în apă demineralizată cu pH=9,5 se formează filme protectoare, continui, uniforme si aderente care conțin magnetită chiar în condițiile în care, la expunerea în soluție cu 2,5 g/l NaCl a apărut un ușor atac coroziv.

In cazul probelor cu depuneri, testate în soluție cu 5,0 g/L NaCl, pH=10,5, decrustate în soluția 2 si autoclavizate 1200 h în apă demineralizată cu pH=9,5 (reglat cu morfolină si ciclohexilamină) se observă că suprafețele nu se pasivează și apare coroziunea pitting. Pitturile sunt initiate încă din timpul testării probelor cu depuneri, în soluție NaCl 5,0g/L, iar la reluarea operării atacul pitting se intensifică (fig.11).

Testarea la coroziune prin autoclavizare a probelor cu depuneri din SA 508 cl.2 imersate inițial în soluție cu 7,5 g/L NaCl, pH=10,5, decrustate si repasivate a avut drept rezultat un proces coroziv accentuat cu pitturi, coroziune în materialul de bază si fisuri sub strat (fig.12). Aspectul suprafeței acestor probe este prezentat în figura 14 în care se evidențiază coroziunea pitting.

Examinarea prin difracție de raze X, făcută după operatia de curățare chimică a suprafețelor, a pus în evidență urme de magnetită existente pe materialul de bază. Nu s-a observat prezența impurităților

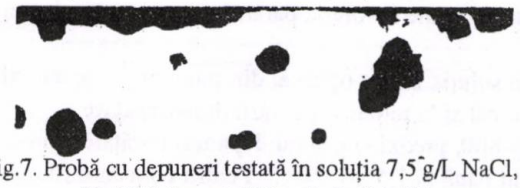


Fig.7. Probă cu depuneri testată în soluția 7,5 g/L NaCl, pH=10,5 decrustată în soluția 2 (x50)

Fig.8. Probă preoxidată decrustată în soluția 2 (x200)

Fig.9. Probă cu depuneri decrustată în soluția 2 (x500)

Fig.10. Probă cu depuneri testată în soluția 2,5 g/L NaCl, *p*H=10,5, decrustată în soluția 2 (x200)

provenite din soluția de curățare chimică, ceea ce demonstrează că depunerile au trecut în soluție si au fost îndepărtate odată cu aceasta.

Un rol important în comportarea la coroziune pe parcursul curățării chimice si la reluarea operării îl are inhibitorul de coroziune. Se are în vedere realizarea unui studiu experimental al influenței acestuia asupra procesului coroziv.

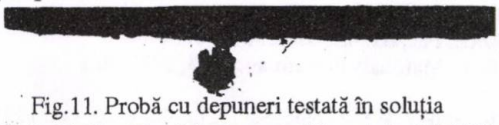


Fig.11. Probă cu depuneri testată în soluția 2,5 g/L NaCl, pH=10,5, decrustată în soluția 2 (x200)

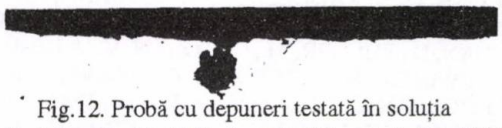


Fig.12. Probă cu depuneri testată în soluția 7,5 g/L NaCl, pH=10,5, decrustată în soluția 2 (x200)

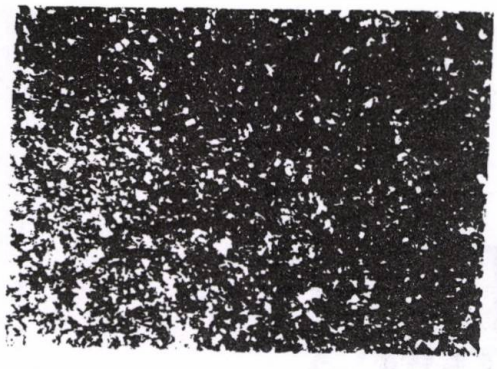


Fig. 13. Probă preoxidată decrustată în soluția 2 (x500)

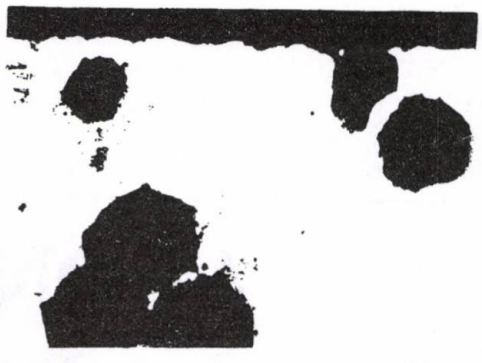


Fig. 14. Probă cu depuneri testată în soluția 7,5 g/L, *p*H=10,5, decrustată în soluția 2 (x500)

Concluzii

Ca metode de curățare a generatorului de abur sunt prezentate curățarea cu jet de apă si curățarea chimică.

Pentru aplicarea unei metode de curățare trebuie cunoscut istoricul de operare a generatorului de abur și estimate, prin modelare sau măsurători reale, compoziția si cantitatea depunerilor.

Soluțiile de curățare chimică au în compozitie: EDTA, acid citric, hidrazină si un inhibitor de coroziune.

Operația de curățare chimică va fi precedată de teste de curățare chimică în regim static si dinamic pe probe cu depuneri simulate sau reale (atunci când dispunem de acestea).

In cazul crevaselor tub-placă tubulară din GA, procesul de curățare este mai complex datorită faptului că soluția de curățare în care sunt dizolvate depunerile nu se poate îndepărta total. Se recomandă aplicarea unor spălări succesive si efectuarea unui control chimic riguros al impurităților din soluția de spălare.

O problemă importantă o constituie gradul de încărcare a soluției de curățare chimică, posibilitatea de regenerare a acestei soluții, precum și condiționarea deșeurilor reprezentate de soluția epuizată.

Comportarea la coroziune a materialelor Iy-800 si SA 508 cl. 2 după operația de curățare chimică depinde în primul rând de istoricul de operare al celor două materiale (evoluția parametrilor chimici ai apei din GA în timp).

Din compararea rezultatelor obținute se constată că soluția 2 este optimă, din punctul de vedere al comportării la coroziune atât pe parcursul curățării chimice cât și la reluarea operării după curățare.

O bună comportare la coroziune o au probele de Iy-800, preoxidate și cu depuneri curățate chimic care au fost expuse inițial în soluții cu *p*H = 10,5 conținând până la 7,5 g/L NaCl. Pentru concentrații mai mari se observă apariția coroziunii localizate pe probele curățate chimic și testate prin autoclavizare, în condiții de operare specifice circuitului secundar.

Pe probele din oțel carbon SA 508 cl.2, coroziunea localizată apare la testarea în condiții specifice circuitului secundar a suprafețelor cu depuneri curățate chimic, după ce au fost expuse inițial în soluții cu *p*H = 10,5, conținând 5,0 g/L NaCl.

Bibliografie

1. BALAKRISHNAN, P. Mc. SWEENY, C.R.FROST, P.WALMSLEY, Nuclear Technology, **55**, nov. 1981, p. 349
2. H.FORCH, T. OLIVER, W. HERTLE, Nuclear Engineering and Design **147**, 1993, p. 115
3. RĂDULESCU, M., LUCAN, D., R.I.nr. 4407/1994, I.C.N. Pitești
4. .LUCAN, D., M.RADULESCU, V. COTOLAN, DINU, A., GRIGORE, FI., R.I. nr.4721/1995, I.C.N.Pitesti
5. LUCAN, D., FULGER, M., COTOLAN, V., R.I. nr.4928/1996, ICN-Pitesti
6. LUCAN, D., FULGER, M., COTOLAN, V., A.DINU, GRIGORE, FL., RI. nr.5058/1997, ICN-Pitesti.
7. GATEWOOD, I.R.,FROST, J. C., .BANKS,W.P., HERDON, L.J., Materials Performance, **18**, 1979, p. 9
8. SCHUCKTANZ, G., Kerntechnik, **51**, nr.4, 1987,p. 223-
9. FROST,C.R., WALMSLEY, P., .BALAKRISHNAN, P.V., SWEENEY, P.Mc., Nuclear Technology, **55**, oct. 1981, p. 207
10. FRANCIS NORDMANN, JEAN-MARIE FIQUET, Nuclear Engineering and Design, nr.160, 1996, p. 193
11. BERGE, P.H., FIQUET, I. M., Water Chemistry of Nuclear Reactors Systems, 2, Londra, oct., 1992, p 48

Intrat în redacție:18.III.1998

ABONAȚI-VĂ LA REVISTA SAPTĂMÂNALĂ

"PERFORMANȚĂ ÎN CHIMIE"!

BIOTEHNOLOGIE Procese metilante - XII

C.Z.: 577.1

These paper presents the methylative processes of aminoacidic compounds. Are discussed the methylative processes who appears durring the polyacetylic synthesis as well as the role of the methylative processes in the elimination or mentaining of a special structure (as for instance the election between the quinolinic or 4-quinolinic structure). Are presented also the methylative processes in compounds containing proto-aminoacidic elements like as α-hidroxi, α-amino-acids (which are the material precursores of the transamination processes). Is also rememored the older idea of the author that in the deep past of evolution existed an abandoned tentative to build nucleic acids with polypeptidic structure.

Desfăşurarea proceselor metilante în cadrul metabolismului cuaternar de bază (C, H, O, N) impune considerarea lor din perspectiva evolutivă a trecerii de la metabolismul ternar de bază (C, H, O) spre cel cuaternar, dar în egală masură şi din perspectiva celor mai importante categorii de metabolisme de tip cuaternar.

În acest sens, eliminând pentru moment din discuţia noastră problema amino-zaharurilor, vom considera cele două categorii de biomolecule cuaternare pentru care există un statut privilegiat din două puncte de vedere.

Primul ar fi acela de a-şi găsi (aceste molecule) raţiunea ultimă de a exista, în fenomenul cu mare greutate informaţională care este formarea biopolimerilor.

Cel de al doilea punct de vedere din care aceste două tipuri de biomolecule este cu totul deosebit îl constituie legătura reciprocă dintre ele, care legătură este de un tip informaţional constituit într-un sistem dincolo de orice discuţie.

Aşa cum este şi firesc se pot recunoaşte cu uşurinţă cele două tipuri de biomolecule cuaternare ca fiind aminoacizii şi bazele nucleice (purinice şi pirimidinice), categorii de compuşi care sunt ambele încatenabile şi între care există legătura informaţională exprimată explicit sub forma binecunoscută a codului genetic. Precizăm că în această discuţie folosim pentru termenul de cod genetic noţiunea standard de corespondenţă a unui aminoacid la trei baze nucleice, corespondenţă manifestată în procesul sintezei naturale a proteinelor. Facem această precizare împotriva foarte frecventei întrebuinţări agramate a termenului de cod genetic în locul termenului determinare genetică, utilizare derivată din absenţa unei educaţii chimice elementare a unor specialişti de profiluri, în general, nechimice. Insistenţa asupra acestui aspect de natură terminologică deşi ar părea pedantă este totuşi justificabilă prin importanţa enormă a fenomenului codificării care constituie una dintre puţinele scheme naturale în care un principiu este transpus cu atâta precizie şi limpezime în mecanisme şi structuri vizibile.

Considerarea determinării genetice prin prisma codului genetic este indiscutabil o chestiune de rezultat al evoluţiei şi în ceea ce ne priveşte nu o vom substitui problemei individuale a celor două tipuri de compuşi şi cu atât mai puţin, acum, nu vom încerca să stabilim care dintre aceste categorii de compuşi a aparut prima (deşi această problemă este una dintre cele mai interesante şi în acelaşi timp importante pentru înţelegerea felului în care a fost formată relaţia determinismului genetic).

Reamintim că într-altă parte (1) am prezentat argumentele necesare în sprijinul ideii că, cel puţin la un moment dat în decursul evoluţiei a existat tentativa formării unor acizi nucleici cu structură polipeptidică şi care ulterior din motive care încă aşteaptă să fie stabilite a fost abandonată.

Opinăm în acest sens că absenţa unor cunoştinţe de chimie ceva mai subtile ar fi de natură să explice necunoaşterea noastră în această direcţie.

În general vorbind tocmai o asemenea situaţie ar fi de natură să ne mobilizeze spre înţelegerea unui fenomen aparent aşa de simplu cum este metilarea.

Totuşi, poate că ar fi corect să considerăm acest proces ca pe un act de intruziune al metabolismului cuaternar de bază. În spiritul celor afirmate mai sus şi făcând o foarte scurtă referire la mecanismul enzimatic al acestui proces (el însuşi rezultatul a cel puţin două linii evolutive parţial paralele) ar fi de remarcat faptul că cea mai cunoascută moleculă implicată în acest proces, coenzima A, deţine, în lumina

ultimelor noastre cunoștințe, o situație deosebit de particulară. Poate chiar contradictorie. Afirmând aceasta avem în vedere faptul că acest cofactor este cosubstrat unui mare număr de fragmente C_1 dar în același timp este rezultatul unei sinteze abiogene stupefiant de simple dacă vom considera catalizatorul care face posibilă formarea sa.

Aceasta este lava vulcanică [2]. Adăugăm în treacăt faptul că același catalizator manifestă și o altă specificitate care este foarte departe de cea despre care tocmai am vorbit. Este vorba despre agregarea polimerică (dextrogiră spun unii specialiști) a moleculelor de apă.

În fine, revenind la cele două tipuri de metabolisme vom încerca să precizăm penrtu început câteva metilări mai speciale în cadrul metabolismului aminoacidic, pe care le schematizăm în cadrul figurii 1.

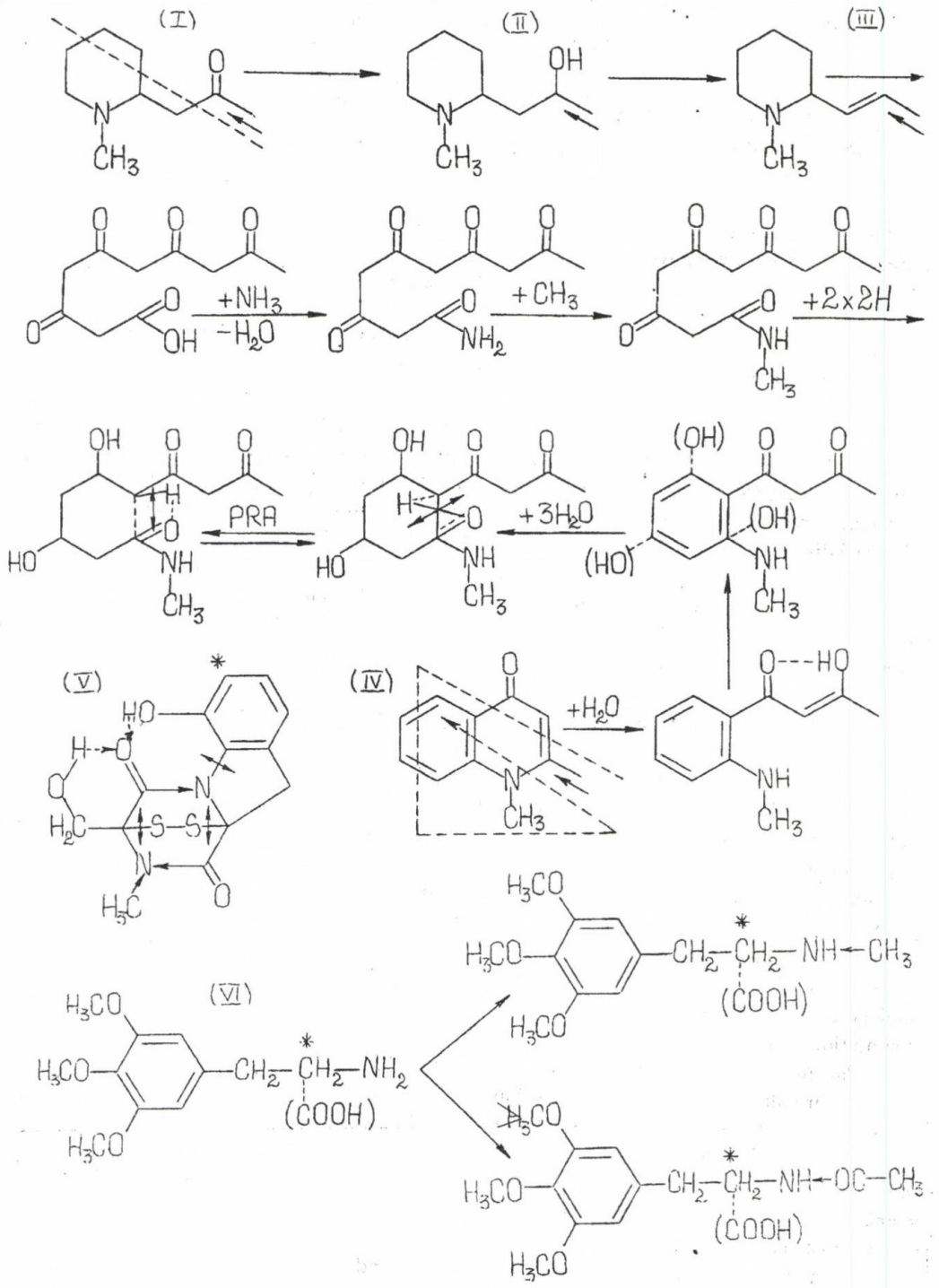


Fig. 1.

Compușii din figura 1 sunt, în ordinea prezentării lor grafice următorii: (I)-N-metil, α, 2-ceto-piperidina; (II)-N-metil, α 2-hidroxi propil-piperidina; (III)-N-metil, α-propil-2-3-n-piperidină (toate trei prezente în Conium maculatum); (IV)-platidesmina (din Platydesma campanulata); (V)-gliotoxină (din Gliocladium vivens și Asperigillus chevalieri); (VI)-mezcalină; (VII)-N-metil-mezcalină și (VIII)-N-acetil mezcalină (toate trei din Anhalomium lewinii).

Se va observa în cazul compușilor (I), (II) și (III) prezenți toți trei în același taxon (ca și derivatul saturat la catenă, de altfel, dar la care s-a renunțat din lipsă de spațiu grafic) că de fapt ne găsim în cadrul metabolismului azoternar (C,H,N).

În această situație rolul atomilor de oxigen este strict acela de a dirija reactivitatea acestor compuși în lungul unui anumit flux de reacție. De fapt compușii (II) și (III) sunt echivalenți, compusul (II) fiind kripto-alchena corespunzătoare compusului (III).

Fluxul de reacție la care ne referim este cel deja foarte cunoscut al sintezei acetogeninice.

Din examinarea celor trei structuri se poate conchide că suntem în fața unui caz tipic de SCP (sinteză centripetă, unitățile C_2 fiind separate în cadrul structurii compusului (I) de către axul punctat, trasat în acest scop.

În cazul tuturor celor 3 compuși printr-o mică săgeată a fost marcat începutul și sensul desfășurării acestei sinteze.

Am reținut acest exemplu deoarece el ilustrează o situație deosebit de interesantă: desfășurarea sintezei acetogeninice a unui compus azoternar (a-alchil-piperidina) cu menținerea permanentă a metilării atomului de azot. Cum sinteza este de tip SCP se poate conchide că acești compuși sunt molecule rămase de la începutul procesului și scăpate mecanismului de sinteză normal. În acest sens este foarte posibil ca rolul lor fiziologic să nu constituie o necesitate a biosistemului sintetizat ci mai curând un rezultat secundar fără valoare fiziologică specială.

Revenind la faptul că procesul descris de succesiunea compușilor (I)—>(II)—>(III) se înscrie în categoria SCP subliniem faptul că în structura compusului (III) adică alchena, există o LD_D.

Derivatul util pentru biosistem rămâne 1-metil,2-propil-piperidina. Considerând circumstanțele metabolice concrete credem că în această situație procesul metilant are un sens de interdicție protectoare antioxidantă, prevenind eliminarea dehidrogenantă a atomului de hidrogen al grupei -NH- piperidinice. Să facem aici și precizarea că în cazul acestor compuși cealaltă poziție α (cea nesubstituită) provine conform desfășurării normale a sintezei acetogeninice, dintr-o grupă carboxil astfel încât putem considera că gruparea NH_3 legată de celălalt atom de carbon (numărul 4 în sensul desfășurării sintezei acetogeninice) ne permite să considerăm că ne aflăm la un început de metabolism, cel puțin formal, aminoacidic.

Asupra structurii compusului (IV) format, ca și primii trei tot pe calea sintezei acetogeninice facem precizarea că am folosit, pentru a sublinia acest fapt, o săgeată punctată care separă unitățile constitutive C_2. Ca și în cazul primilor trei compuși am utilizat o mică săgeată pentru a marca începutul și sensul procesului, care este tot de tip SCP.

Pentru această primă grupă de patru compuși, putem spune că, exceptând atomul de azot, compușii sunt formați din unități C_2 și C_1 și NH_3 ar fi derivați CH_3COOH, CH_3-OH și NH_3.

În privința grupei $-CH_3$ din structura compusului (IV) constatăm că aceasta are un rol interdictiv în raport cu eventuala migrație prototropă transanulară a atomului de hidrogen de la gruparea -NH- (din poziția 1) la gruparea -CO- (din poziția 4).

În aceste condiții gruparea $-CH_3$ are un rol antichinolinic și prochinolinic.

Deschiderea hidrolitică a ciclului chinolonic ne prilejuiește observația că structura majoritară a derivatului astfel format este una N-metil-antranilică. Adiția ulterioară a trei moli de apă (cu grupe OH fixate în pozițiile din figura 1, și plasate în paranteze) precum și procesul retroaldolic (PRA), marcat prin săgeata amficefală și prin linii punctate în locul viitoarelor valențe, conduce spre structura deschisă formată conform figurii 1.

Este vorba despre o condensare a cinci moli $CoA\text{-}S\text{-}OC\text{-}CH_3$ (neredată în figură), cu formarea unui acid tetracetocarboxilic. Acesta este apoi amidificat, gruparea $-CO\text{-}NH_2$ fiind apoi metilată,iar grupele -CO- și 4 (în sensul direct al sintezei) sunt reduse la grupe $\succ CH\text{-}OH$. Producerea cicloaldolizării, deshidratarea aromatizantă etc.

Problema de fond rămâne aceea dacă gruparea NH_2 este metilată la începutul sintezei (după formarea acidului tetracetocarboxilic) sau dacă gruparea CH_3 este introdusă după formarea structurii 2-metil-4-chinolonice.

Dacă în privința primilor patru compuși putem spune că ne găsim la limita intrării azotului în metabolismul binar (C,H) sau formal în metabolismul ternar de bază (C,H,O), în privința compusului (V) este evident că este vorba de metabolismul cuaternar de bază (chiar cvinternar, prin intervenția sulfului) și anume a celui aminoacidic. În acest sens, ceva mai mult, trebuie specificat faptul că este vorba despre un

metabolism aminoacidic foarte rudimentar așa cum reiese din următoarele fapte:

a. Compusul este dicetopiperazinic (valențele acilante au fost reprezentate prin săgeți);

b. La formarea structurii biodimerice inițiale (diceto-piperazinice adică) participă în afara unui aminoacid codificabil (serina) și unul necodificabil m-tirozina (deși structura pentaciclică mediană se putea forma și cu participarea tirozinei codificabile, adică izomerul para).

c. Structura biodimerică se realizează între doi derivați ai m-tirozinei și serinei care sunt cunoscuți ca structuri foarte rudimentare (i.e. α-hidroxi, α-amino acizii carboxilici compuși formați prin adiția NH_3, la structurile α-ceto acizilor corespunzători, proces care, evolutiv, precedă transaminarea).

Afirmația că la structura biodimerică participă asemenea aminoacizi ancestrali se sprijină pe eliminarea hidrolitică a H_2S_2 de către compus și apariția la atomii de carbon legați de puntea -S-S- a grupelor -OH.

Putem afirma pe drept cuvânt că acest compus este o fosilă biochimică (în formula acesteia săgețile amficefale întrerup legături care maschează individualitatea biodimerului). Asupra rolului procesului metilant putem spune că el este interdictiv formării unei L_H (legături de hidrogen) între atomul de H al grupei -NH- peptidice și atomul de O al grupei -OH serinice.

Totuși, nu aceasta pare a fi rațiunea acestei metilări. Compusul în ansamblul său impresionează prin existența unui ax în ciclul dicetopiperazinic. Acest ax care trece prin cei doi atomi de azot este caracterizat printr-un anumit complementarism al celor doi atomi de N, unul fiind metilat (grupare puternic respingătoare de electroni) în timp ce al doilea este arilat (grupare puternic atrăgătoare de electroni).

Să mai reținem, în fine cele două posibilități de chelatizare prin L_H (dar nu numai) ale acestei curioase molecule, și în legătură cu acest aspect să observăm că participarea tirozinei normale (a celei para, adică a celei codificabile) la formarea acestei structuri ar fi avut două efecte:

Primul ar fi fost dispariția structurii chelatice heptaciclice.

Al doilea ar fi fost prezența grupei -OH fenolice în poziția marcată prin asterisc, compusul nu ar mai fi fost derivat al o-amino-fenolului (structură o-chinogenă) ci al m-amino-fenolului (structură nechinogenă).

Ar fi fost, în schimb, posibilă apariția unei structuri pQM-ice la nivelul inelului benzenic tirozinic.

Asupra structurilor α-hidroxi, α-amino-acidice facem observația că ele se mai întâlnesc și la sporidesmine și la derivații argotici dar în mod foarte interesant și în structura micelian amidei (3) unde unul dintre aminoacizi (numai unul, și de astă dată chiar tirozina) este un kripto-α-hidroxi, α-amino-acid (gruparea -OH alcoolică fiind eliminată cu formarea unui L_D).

În final, în cazul compușilor (VI), (VII) și (VIII), toți trei prezenți în același taxon, avem de a face cu o adevărată familie, între ei existând legături genetice destul de vizibile în sensul că pentru compușii (VII) și (VIII) compusul (VI) este un autentic precursor. În mod egal acesta poate accepta la atomul de azot o unitate C_1, și atunci avem a face cu derivatul N-metilat (VII), sau poate accepta o unitate C_2, și atunci apare compusul N-acetilat (VIII), care conține o legătură peptidică de tip terminal (adică o legătură amidică a unui acid carboxilic lipsit de gruparea α-aminică necesară continuării procesului de elongație).

Compușii (VII) și (VIII) amintesc de asemenea cazul perechii eserină-eseramină.

În toate cele trei situații am marcat cu asterisc poziția grupei -COOH eliminată prin procesul decarboxilativ și am și scris în paranteză această grupă.

Oricum aminoacidul în cauză, compusul (VI), este o adevărată fosilă biochimică fiind un compus aflat la intersecția metabolismului amino-acidic cu cel ligninic.

M. Zamfir

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 9, 1993, p. 847
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 9, 1997, p. 834
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 5, 1993, p. 482

Documentare

CHIMIE ORGANICĂ

Aplicarea ciclodextrinelor în industria chimică şi tehnologie. Ciclodextrinele reprezintă un grup distinct în complexul de incluziune supramolecular formând gazde deoarece se obţin în cantităţi mari din substanţe naturale (amidon) printr-o tehnologie enzimatică simplă, fără o poluare a mediului şi la un nivel de cost scazut. În ultima decadă cantitatea de ciclodextrină la nivel mondial a crescut de la câteva sute la câteva mii de tone. Se obţin la scară industrială produse chimice modificate din ciclodextrină. Începând din 1998 s-au publicat circa 15 mii de lucrări şi brevete în legătură cu ciclodextrinele şi utilizările lor. Cea mai mare parte a acestor lucrări se referă la aplicaţiile farmaceutice, dar şi o mare cantitate se foloseşte în industria alimentară şi cosmetică. Alte aplicaţii se referă la degresarea suprafeţelor metalice, reducerea vâscozităţii emulsiilor de vopsele, accelerarea polimerizării sau conversia biologică a substanţelor modificarea suprafeţei fibrelor textile etc.

SZEJTLI, J., Magyar Kémikusok Lapja. **53**, nr. 6, 1998, p. 271

C.C.-A.

CHIMIE ANORGANICĂ

Obţinerea perboratului de sodiu monohidrat prin încălzire cu microunde. În această lucrare se descrie deshidratarea perboratului de sodiu tetrahidrat la perborat, un monohidrat prin utilizarea de radiaţii cu microunde de 350 W şi 2450 MHz. Deshidratarea a fost realizată într-un timp de 25 min fără topire. În procesul de deshidratare, timpul de încălzire şi temperatura s-au controlat foarte uşor prin energia microundelor. S-a obţinut un produs sub formă de pulbere cu un conţinut de 15,2-16,2% oxigen în greutate şi 95-97 % $NaBO_3 . H_2O$ în greutate. Produsul nu a fost contaminat cu impurităţi.

KOCAKUŞAK, S., KÖROGLU, H.J., SAVAŞCI, Ö.T. şi TOLUN, R., Ind. Eng. Chem. Res., **37**, nr. 6, 1998, p. 2426

C.C.-A

FOTOCHIMIE

Reducerea fotochimică a CO_2 prin utilizarea pulberii de rocă de silicat cu încărcătură de Cu suspendată în apă. S-a realizat reducerea fotocatalitică a CO_2 cu ajutorul rocilor de silicat cu conţinut de cupru. Acestea transformate în pulbere, s-au suspendat în solvenţi şi as-au iradiat cu lumină solară. Roci comune de amfibolit, gneis, granit, grandiorit, filit, cuarţdiorit şi de şist au fost evaluate ca substraturi (roci de silicaţi) pentru catalizatori. Aceşti catalizatori sunt specifici pentru obţinerea acidului formic. S-au studiat influenţa cantităţii de cupru, timpii de iluminare şi temperatura asupra fotoreducerii CO_2. Cuarţdioritul cu 30% cupru (0,3 g/g) este cel mai bun catalizator. Formarea acidului formic pe rocile de silicat conţinând cupru creşte cu timpii, până la 10 h; totodată de la aceşti timpi, formarea se diminuează şi devine constantă. Până la 10 h de iluminare, formarea acidului formic scade cu temepratura. Pentru reducerea fotochimică a CO_2 se utilizează temperaturi relativ joase. În condiţii experimentale optime, randamentul maxim de acid formic pentru reducerea fotochimică este de 54 nmol/g. Sistemul de reducere a dioxidului de carbon care a fost dezvoltat poate avea o aplicare practică pentru obţinerea fotochimică de produse de bază pentru industria fotochimicxă.

OHTA, K., UEDA, Y., NAKAGUCHI, S. şi MIZUHO, T., Can. J. Chem., 2, 1998, p. 228

C.C.-A.

CHIMIE FIZICĂ

Cinetica hidroformilării etilenei în mediu omogen: comparaţie în sisteme organic şi apos. S-a studiat cinetica hidroformilării etilenei cu ajutorul catalizatorilor $HRh(CO)(PPh_3)_3$ şi $[Rh(COD)Cl]_2$ / TPPTS în mediu de toluen respectiv de apă. Vitezele de reacţie au fost de ordinul unu dependente de concentraţia catalizatorului. Tendinţe similare s-au observat ţinând seama de raportul presiunii parţiale a etilenei şi monoxidului de carbon în ambii solvenţi. Diferenţa în localizarea maximului cu respectarea presiunii este datorată solubilităţii slabe a reactanţilor în apă în comparaţie cu toluenul. Diferenţa majoră observată a fost de ordinul 1,5 cu hidrogen în toluen comparativ cu

ordinul unu în apă. Modelele de viteză propuse reprezintă datele observate.

DESHPANDE, R.M., BHANGE, B.M., DIVEKAR, S.S., KANAGASABA PATHY, S. și CHAUTHARI, R.V., Ind. Eng. Chem. Res., **37**, nr. 6, 1998, p. 2391

C.C.-A.

CATALIZĂ

Aciditatea. Speciile suprafeței și mecanismul transformării metanolului în olefine pe SAPO 34. S-a cercetat natura centrilor activi, distribuția și tăria acidității silicoaluminofosfatului SAPO 34 prin spectrofotometrie FTIR și prin calorimetrie-gazcromatografie combinată a desorbției amoniacului. Pe baza analizei FTIR in situ a suprafeței speciilor generate prin transformarea metanolului în olefine și a punerii în evidență a existenței ionilor de oxoniu ca intermediari, s-a propus un mecanism pentru reacția în care ionii de oxoniu sunt metilați succesiv cu ajutorul reacțiilor de propagare în fază solidă și cu formarea de etiloxaniu, propiloxaniu și așa mai departe. Acest mecanism este în mare parte condiționat de selectivitatea configurației. În articol sunt citate și lucrările cercetătorilor români, Pop G., Musca, G., Ivănescu, D., Pop, E., Maria, G., Chirilă, E. și Munteanu, O., care au contribuții în acest domeniu.

SANCHEZ del CAMPO, A.E., GAYUBO, A.G., AGUAUO, A.T., TARRIO, A. și BILBAO, J., Ind. Eng. Chem. res., **37**, nr. 6, 1998, p. 2336

C.C.-A.

COMPUȘI ORGANO METALICI

Dezvoltarea recentă a zinc-fluoroforilor. Zinc-fluoroflorii au căpătat în ultimul timp un mare interes pentru aplicații în biologie și protecția mediului. Cum se detectează selectivitatea urmelor de Zn^{2+} cu transducția semnalului eficient reprezintă problema centrală. Urmărind biosenzorii pe bază de anhidrază carbonică cu sulfonami de aromatice fluorescente, un chemosenzor, Zincquin, este în prezent utilizat pe scară tot mai mare pentru studiul rolului Zn^{2+} intracelular în biologia celulară. Din 1986 s-au dezvopltat noile tipuri de zinc-fluoroflori, peptide cu zinc cuplați cu coloranți fluorescenți și o poliamină macrociclică damilamidă.

KIMURA, E. și KOIKE, T., Chemical Society reviews, **27**, nr. 3, 1998, p. 179

C.C.-A.

CINETICĂ

Studiul degradării termooxidative a PVC. Măsurătorile cinetice ale absorbției oxigenului. S-a studiat absorbția oxigenului termal de către PVC prin utilizarea de probe de pulberi purificate și sub formă de filme. Au fost determinate, în condiții experimentale, cantitatea de absorbant, tipul și suprafața probelor, metodele de purificare cerute de reproductibilitatea rezultatelor. Studiul dependenței de timp și temperatură al procesului a arătat că eroarea măsurătorii cinetice a fost în jur de 20%. S-a concluzionat că energia de activare joasă a stadiului inițial de absorbție a oxigenului în raport cu stadiul "staționar" se poate datora inițial defectelor structurale.

IRING, M., DOBAI, P., NAGI, P. și TÜDÖS, F., Magyar Kémiai Folyórat, **104**, nr. 4, 1998, p. 135

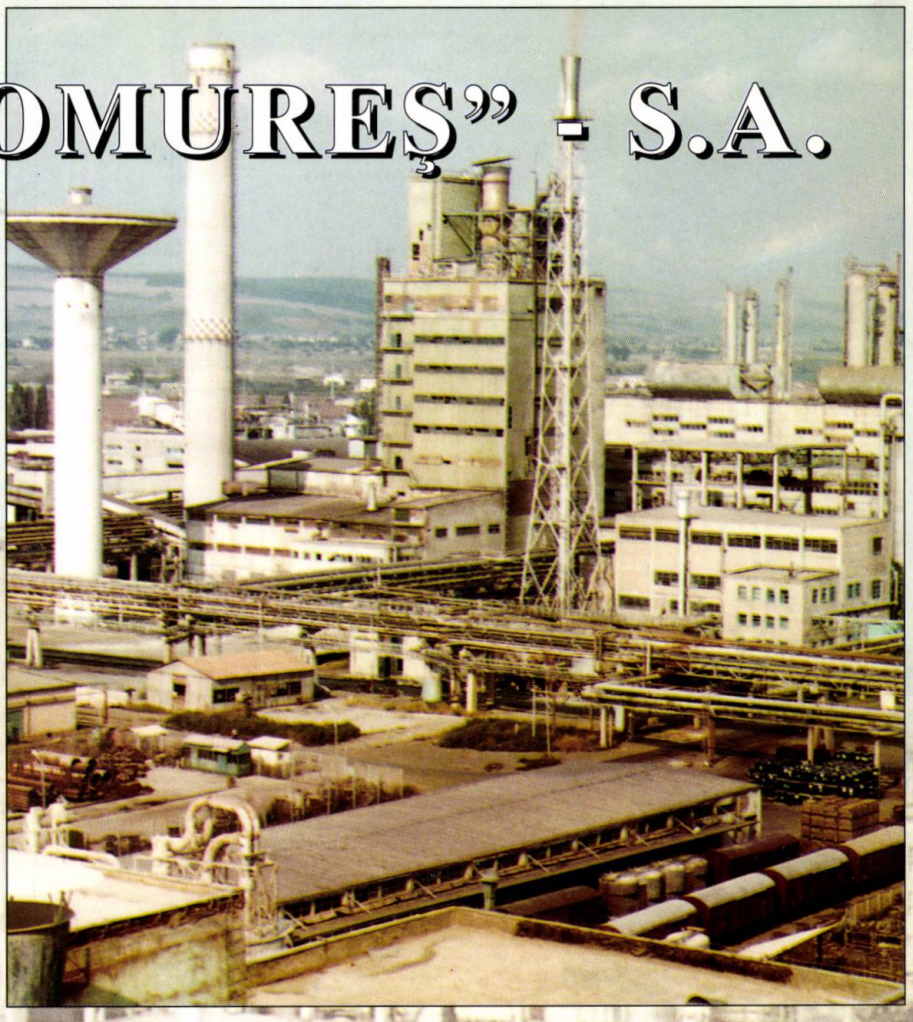
CELE 12 NUMERE ALE REVISTEI DE CHIMIE PE ANUL 1998 SUNT EDITATE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ȘI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 100, fax: 222 91 65
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevna, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344
Cititorii din străinătate se pot abona prin S.C. RODIPET SA. - P.O. BOX 3357,
fax. 0040-1-222.64.07 sau 222.64.39, telex. 11995 - Piața Presei Libere nr. 1, sect. 1, București România

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

S.C. "AZOMUREŞ" - S.A.



Târgu-Mureş

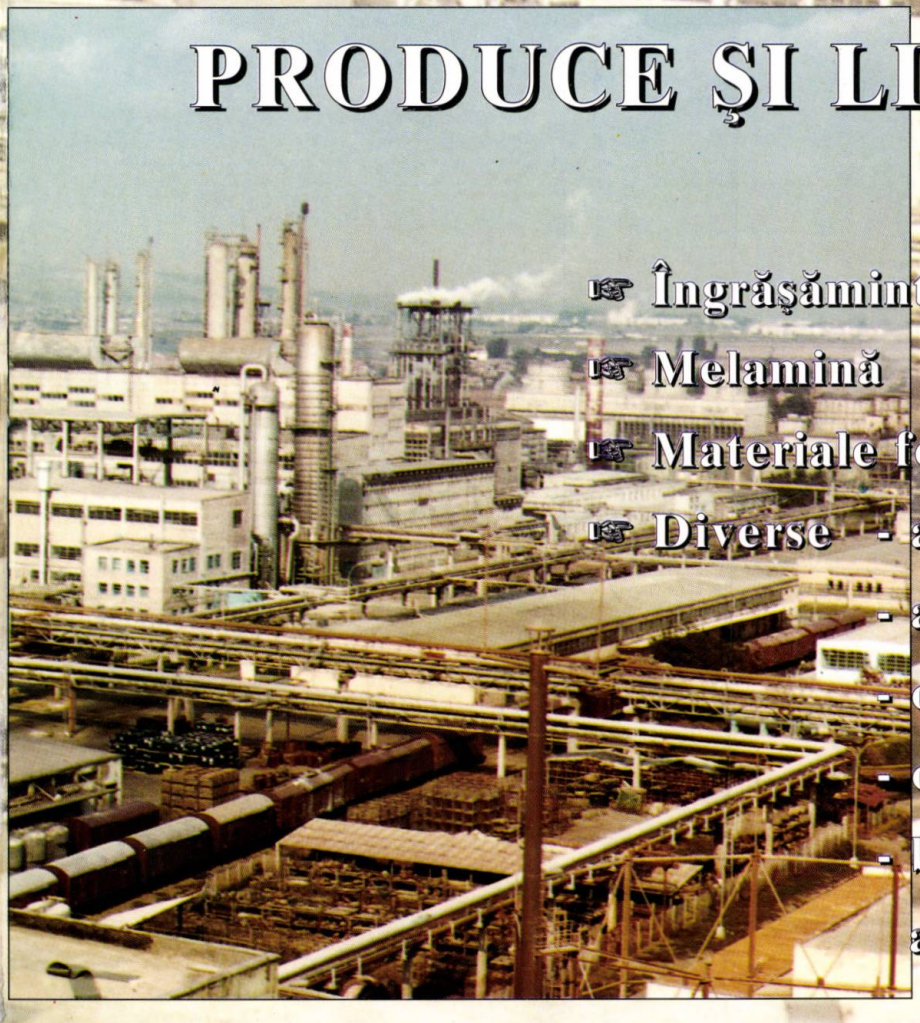
Str. Gheorghe Doja, nr. 300

Telefon: 065-25.37.00

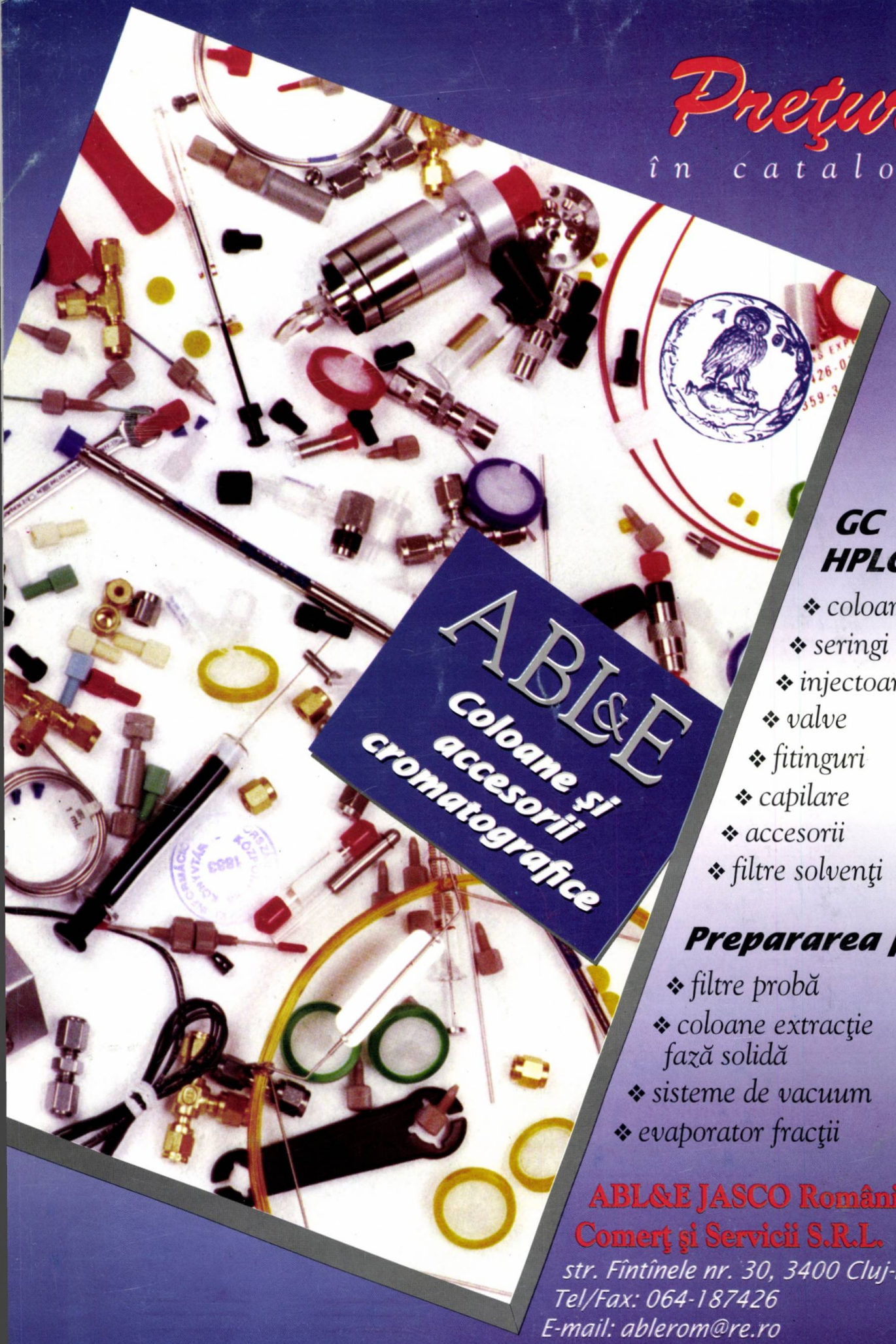
Fax: 065-25.21.07

Telex: 65246; 65364

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ:



- ☞ Îngrăşăminte chimice
- ☞ Melamină
- ☞ Materiale fotosensibile
- ☞ Diverse - argon gazos şi lichid
  - azot gazos şi lichid
  - oxigen tehnic gazos
  - oxigen medicinal
  - bioxid de carbon alimentar



Preţuri!
în catalog

GC
HPLC

- coloane
- seringi
- injectoare
- valve
- fitinguri
- capilare
- accesorii
- filtre solvenţi

Prepararea probei

- filtre probă
- coloane extracţie fază solidă
- sisteme de vacuum
- evaporator fracţii

ABL&E JASCO România
Comerţ şi Servicii S.R.L.
str. Fîntînele nr. 30, 3400 Cluj-Napoca
Tel/Fax: 064-187426
E-mail: ablerom@re.ro

Vă rugăm solicitaţi catalogul gratuit!

August 1998, vol. 49
Chem. Abs.
RCBUAU 49 (8)-1998
ISSN 0034 - 7752

CHIMINFORM DATA S.A.

E1446 FF

8 000000 661388

REVISTA DE CHIMIE

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING - MANAGEMENT

8 '98

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

OLTCHIM
ROMANIA

vă oferă:

PRODUSE CHIMICE:

policlorurã de vinil (suspensie şi granule);
oxoalcooli (octanol,n-butanol iso-butanol);
solvenţi cloruraţi (percloretilenã, tetraclorurã de carbon, clorurã de etil, metil cloroform);
hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi);
apã oxigenatã ;
polieteri, polioli;
produse fitosanitare pentru agriculturã (insecticide,fungicide, erbicide şi acaricide);
produse pentru tratarea seminţelor;
ambalaje COEx pentru pesticide (0,5; 1; 5 litri).

MATERIALE DE CONSTRUCŢII:

RAMPLAST 2000 - profile pentru ferestre şi uşi din PVC
OLTPAN - panouri tip sandwich (foaie de tablã + poliuretan)
PANPLAST - panouri din PVC

TÜV CERT ISO 9001 12 100 8304

OLTCHIM S.A.

Str.Uzinei nr.1; Rm.Valcea; 1000; ROMANIA
Tel: 050 /736101...5; Fax: 050 /735030; Telex: 48271; 48272

REVISTA APARE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

august 1998
vol. 49, pag. 521-588
Chem. Abs.:
RCBUAU 49 (8) 521-588 (1998)
ISSN 0034-7752

8

COLEGIUL DE REDACŢIE :
PETRU FILIP (preşedinte); MIHAI FLORESCU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN; FLORIN T. BADEA; GEORGE BAIULESCU; OLIMPIU BLEJAN; ŞTEFAN DOGARU; PETER GLÜCK; IONEL HAIDUC; SILVIU ISTRĂTESCU; VALERIU V. JINESCU; GHEORGHIŢA JINESCU; DUMITRU MARGHITA; NELIA MIHĂILĂ; IOAN OPRIŞ; MARIUS PECULEA; NICOLAE POPOVICI; IOAN PREJMEREANU; CONSTANTIN ROIBU; WALTER SCHMIDT; SEVER ŞERBAN; FELICIA TURCU; RODICA VÎLCU; IOAN ZGÂIA

IOSIF TRIPŞA

CARMEN IOAN (redactor şef); AMELIA CONSTANTINESCU (corector);
MONICA BĂLUŢĂ (tehnoredactare computerizată)

IULIAN TĂMĂŞAN, O. MAIOR, C. DELEANU, MARIANA DRAGOŞ şi DOINA DOBROVOLSCHI — 525-528 — Aldoxime *o*-substituite, produşi cu acţiune antifungică

C. BOSCORNEA, ŞT. TOMAS, S.V. JUMA şi C. TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ — 529-534 — Sisteme heterociclice condensate. I. Coloranţi cu cromofor mixt indigo-azoic

CRISTINA NAŞCU, VIOLETA IONESCU şi ILEANA POP — 535-543 — Filme subţiri utilizate ca filtre selective de radiaţii solare

IRINA TARSICHE, ELENA HOPÎRTEAN şi DORINA REGHINI — 544-547 — Senzor potenţiometric CO_2-sensibil

RODICA MARIANA ION şi CRISTINA MANDRAVEL — 548-555 — Conversia fotochimică a energiei solare prin fotooxidarea hidrocarburilor nesaturate. I. Analiza spectrală a hidroperoxizilor organici obţinuţi ca produse de reacţie

ELELNA RUSE, ANA MARIA JOSCEANU, C. LUCA, ELELNA CERBU şi MARIETA OPREA — 556-560 — Transportul activ al aminelor sub gradient de *p*H

IOANA PÎRVAN, MARIA RĂDULESCU, L. VELCIU şi T. VIŞAN — 561-566 — Oxidarea aliajelor de zirconiu în abur la temperatură şi presiune ridicată

V.V. JINESCU — 567-574 — Principiul accesibilităţii energiei

M. KULIN, AL. PAVEL şi C. DUMITRESCU — 575-579 — Echipamente şi sisteme de racordare şi etanşare în tehnica şi tehnologia presiunilor înalte

M. ZAMFIR — 580-585 — Biotehnologie
Procese metilante. XIII

Anunţuri 566, 585 ♦ Cronică ♦ Documentare 586 ♦

CONTENTS

IULIAN TĂMĂȘAN, O. MAIOR, C. DELEANU, MARIANA DRAGOȘ, DOINA DOBROVOLSCHI
O-Substituted Aldoximes - Anti - Fungi Activity Products 525

C. BOSCORNEA, ȘT. TOMAS, S.V. JUMA , C. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ
Condensed Heterocyclic Systems. I. Dye stuffs with Mixed, Indigo Azoic Chromophore 529

CRISTINA NAȘCU, VIOLETA IONESCU, ILEANA POP
Thin Films Used as Solar Radiation Selective Filters 535

IRINA TARSICHE, ELENA HOPÎRTEAN, DORINA REGHINI
CO_2-Sensitive Potentiometric Sensor 544

RODICA MARIANA ION , CRISTINA MANDRAVEL
Solar Energy Photochemical Conversion by Unsaturated Hydrocarbons Photooxidation. I. Spectrum Analysis of the Organic Hydroperoxides Obtained as Reaction Products 548

ELELNA RUSE, ANA MARIA JOSCEANU, C. LUCA, ELELNA CERBU , MARIETA OPREA
The Amines Active Transportation, under pH Gradient 556

IOANA PÎRVAN, MARIA RĂDULESCU, L. VELCIU, T. VIȘAN
Zirconium Alloys Oxidation in High Temperature and High Pressure Steam 561

V.V. JINESCU
Energy Accesibility Principle 567

M. KULIN, AL. PAVEL, C. DUMITRESCU
Branching and Sealing Equipment and Systems in the High Pressure Technique and Technology 575

M. ZAMFIR
Biotehnology. Methylating Processes. XIII 580

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

IULIAN TĂMĂȘAN, O. MAIOR, C. DELEANU, MARIANA DRAGOȘ, DOINA DOBROVOLSCHI
Des aldoximes o-substituées, des produits antifungiques 525

C. BOSCORNEA, ȘT. TOMAS, S.V. JUMA , C. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ
Des systèmes hétérocycliques condenses. I. Des colorants à cromophore mixt indigoid-azoique 529

CRISTINA NAȘCU, VIOLETA IONESCU, ILEANA POP
Des films mince utilizés comme des filtres selectiv 535

IRINA TARSICHE, ELENA HOPÎRTEAN, DORINA REGHINI
Le senseur potentiometrique CO_2-sensible 544

RODICA MARIANA ION , CRISTINA MANDRAVEL
La conversion photochimique de l'energie solaire par la photo-oxydation des hidrocarbures insaturées l'analyse spectrale des hydroperoxydes organiques obtenuées comme des produits de réaction 548

ELELNA RUSE, ANA MARIA JOSCEANU, C. LUCA, ELELNA CERBU , MARIETA OPREA
La transport actif des amines par le gradient de *p*H 556

IOANA PÎRVAN, MARIA RĂDULESCU, L. VELCIU, T. VIŞAN
L'oxydation des aliages de zirconium en vapeur à température et pression elévées 561

V.V. JINESCU
Le principe de l'accessibilité de l'energie 567

M. KULIN, AL. PAVEL, C. DUMITRESCU
Des équipements et des systemes de raccordement et étanchement pour la technique et la technologie des pressions élévée 575

M. ZAMFIR
Biotechnologie. Des processus méthylantes. XIII. 580

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

IULIAN TĂMĂŞAN, O. MAIOR, C. DELEANU, MARIANA DRAGOŞ, DOINA DOBROVOLSCHI
o-substituierte Aldoxime, Produkte mit Antipilzwirkung 525

C. BOSCORNEA, ŞT. TOMAS, S.V. JUMA , C. TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ
Kondensierte heterozyklische Systeme. I. Farbstoffe mit gemischtem indigoid-azoischem Chromophor 529

CRISTINA NAŞCU, VIOLETA IONESCU, ILEANA POP
Dünne Filme, verwendet als selektive Filter der Sonnenstrahlen 535

IRINA TARSICHE, ELENA HOPÎRTEAN, DORINA REGHINI
CO_2-sensibler, potentiometrischer Fühler 544

RODICA MARIANA ION , CRISTINA MANDRAVEL
Photochemische Konversion der Sonnenenergie durch die Photooxydierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. I. Spektralanalyse der als Reaktionsprodukte erzielten organischen Hydroperoxyde 548

ELELNA RUSE, ANA MARIA JOSCEANU, C. LUCA, ELELNA CERBU , MARIETA OPREA
Aktiver Transport von Aminen unter *p*H-Gradient 556

IOANA PÎRVAN, MARIA RĂDULESCU, L. VELCIU, T. VIŞAN
Oxydierung der Zirkoniumlegierungen bei hoher Temperatur und hohem Druck 561

V.V. JINESCU
Prinzip der Energiezugänglichkeit 567

M. KULIN, AL. PAVEL, C. DUMITRESCU
Ausrüstungen und Systeme für Anschluss und Abdichtung in der Technik und Technologie hoher Drücke 575

M. ZAMFIR
Biotehnologie. Methylierende Prozesse. XIII. 580

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

Cronică

A XIV-A CONFERINŢĂ INTERNAŢIONALĂ DE CHIMIE A FOSFORULUI

În perioada 12-17 iulie 1998 în Cincinnati, Ohio - USA, a avut loc a XIV-a Conferinţă Internaţională de Chimie a Fosforului, organizată de American Chemical Society şi sponsorizată de "Procter & Gamble", "Monsanto" "Aldrich Chemical", "Marcel Dekker".

Lucrările au fost coordonate de către un comitet ştiinţific internaţional: H. EBETINO-chairman (USA), G. BERTRAND (Franţa), G.M. BLACKBURN (Anglia), E. BRAUER (Israel), S. EVANS (USA), G. HAGELE (Germania), M. GALLAGHER (Australia), A.I. KONOVALOV (Rusia), L. MAIER (ElveŢia), J.P. MAJORAL (FranŢa).

După şedinţa de deschidere susţinută de G. RUSSELL "The Development of Bisphosphonates for Therapeutic Use and Their Mechanisms of Action", au fost prezentate, lucrări conferinţe şi postere, din chimia fundamentală a fosforului şi aplicaţii în domeniul biomedical (în special tratarea osteoporozei, cancerului osos), în agricultură (erbicide, fungicide) şi industrie (plastifianţi, flamretardanţi).

Conţinutul problemelor dezbătute reiese din titlul secţiunilor conferinţei:

- Organic Chemistry of Bisphosphonates
- The Medicinal Chemistry of Bisphosphonates
- Bisphosphonate Related Chemistry
- Catalytic Antibodies Abzymes and Transition State Inhibitors
- Signal Traduction and Bioorganic Chemistry
- Oligonucleotides
- Sterteoselective Synthesis and Wittig/Horner-Emons Related Chemistry
- Bioorganic Chemistry: Enzyme-Catalyzed Phosphate Transfer
- Biological ^{31}P-NMR
- Phosphorus Ligands in Radiopharmaceutical Chemistry
- Coordination Chemistry of Phosphorus
- Polymer Chemistry and Materials Sience
- Physical Chemistry of Calcium Phosphoters
- Dental Aspects
- Spectroscopic and Microscopic Tehniques for Bone and Calcium Phosphate Minerals
- Inorganic Chemistry
- Agricultural Chemistry
- Flame Retardand Chemistry
- Computational and Theoretical Chemistry of Organophosphorus Compounds.

Participanţi: 600 cercetători din 40 de ţări şi 6 continente. Din România, de la Institutul de Chimie Timişoara au prezentat lucrări: L. Kurunczi, G. Ilia, A. Căpriţă. Sponsori: "MOBIFON S.A." şi "CONEX GSM" Timişoara, iar de la Institutul de Chimie "Raluca Ripan" Cluj-Napoca, I. Feneşan, sponsori, "ALCEDO S.A." Bucureşti şi "INTERMAT S.A." Cluj-Napoca.

Lucrările prezentate se publică într-un număr special al revistei "Phosphorus, Sulfur and Silicon".

A XV-A CONFERINŢĂ INTERNAŢIONALĂ DE CHIMIE A FOSFORULUI va avea loc în anul 2001 în Japonia.

Ioan Feneşan

RĂȘINI SINTETICE - LACURI - VOPSELE
ÎNTĂRITORI - CERNELURI POLIGRAFICE - DILUANȚI

POLICOLOR s.a.

Universul Culorilor

Vă oferă

RĂȘINI SINTETICE:
- ALCHIDICE
- POLIESTERICE
- ACRILICE
- EPOXIDICE

PRODUSE DE ACOPERIRE PENTRU:
- INDUSTRIA LEMNULUI
- INDUSTRIA NAVALĂ
- INDUSTRIA CHIMICĂ
- CONSTRUCȚII CIVILE ȘI INDUSTRIALE
- ELECTROTEHNICĂ ȘI APARATURĂ ELECTROCASNICĂ
- AMBALAJE METALICE
- REPARAȚII AUTO
- INDUSTRIA DE AUTOVEHICULE
- REPARAȚII CASNICE

CERNELURI POLIGRAFICE:
- PENTRU TOATĂ GAMA DE SUPORTURI
- PENTRU TOATE PRODUSELE ȘI UTILAJELE DE IMPRIMARE

CONSULTANȚĂ TEHNICĂ GRATUITĂ
DETALII SUPLIMENTARE LA:
TEL: (01) - 6305730 SAU
TEL: (01) - 6305730/1193; 1396; 1397

S.C. POLICOLOR S.A. - ROMÂNIA - BUCUREȘTI - SECTOR 3
BD. THEODOR PALLADY NR. 51 - TEL: 01 - 6305730; FAX: 01 - 3212272/3248328

CERTIFICAT SRAC NR. 25/1997 PENTRU SISTEM ASIGURAREA CALITĂȚII
CONFORM SR-EN-ISO 9001:1995

IULIANA TĂMĂȘAN
OVIDIU MAIOR
CĂLIN DELEANU
MARIANA DRAGOȘ
DOINA DOBROVOLSCHI

Aldoxime *o*-substituite, produși cu acțiune antifungică

C.Z.: 547.288.2

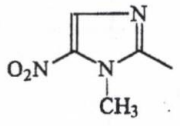
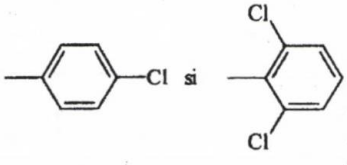
Four new O-substituted aldoximes have been synthesised by the reaction of diphenylacetaldehyde with 4-chlorobenzyloxyamine or 2,6-dichlorobenzyloxyamine and by the reaction of 1-methyl-2-aminooxymethyl-5-nitroimidazole with 4-chlorobenzaldehyde or 2,6-dichlorobenzaldehyde.
The new compounds were investigated for antimicrobial activity and the last two mentioned above presented fungicide properties.

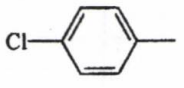
Oxime *o*-substituite cu radicali heterociclici au fost menționate în literatură ca prezentând activitate inhibitorie față de Escherichia coli [1] și Mycobacterium tuberculosis [2]. Pornind de la aceste considerente și de la structura unor medicamente cu acțiune fungicidă (Miconazol și Butoconazol), am propus sinteza unor oxime *o*-substituite, nedescrise în literatură, conținând elemente structurale comune cu aceste medicamente precum și investigarea proprietăților lor antimicrobiene.

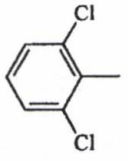
Produșii sintetizați sunt aldoxime *o*-substituite cu formula generală:

$$R^1\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}N{=}CH\text{-}R^2$$

unde R^1 este un rest carboaromatic sau heteroaromatic, iar R^2 este un rest aromatic sau alifatic:

Pentru R^1 =  R^2 = 

Pentru R^1 =  R^2 = —$CH(C_6H_5)_2$

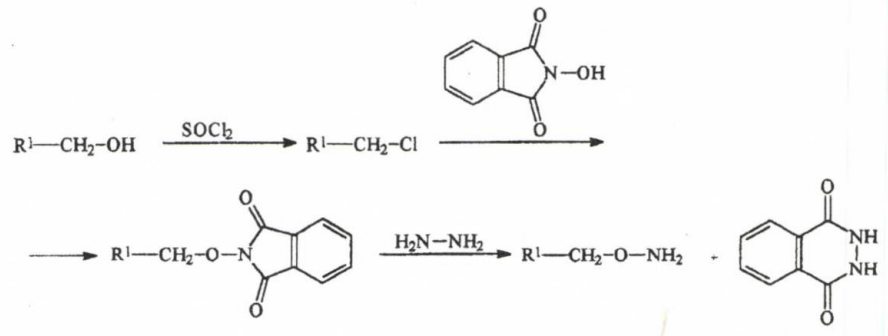
Pentru R^1 =  R^2 = —$CH(C_6H_5)_2$

Sinteza aldoximelor *o*-substituite s-a realizat prin reacția aminooxiderivatului, respectiv cu aldehidele corespunzătoare, conform metodei descrise [3] și aplicată altor compuși analogi [4, 5]:

Dr. chim. IULIANA TĂMĂȘAN, ing. MARIANA DRAGOȘ și biol. DOINA DOBROVOLSCHI, Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare Chimico-Farmaceutică, București; prof. dr. OVIDIU MAIOR, Universitatea București, Facultatea de Chimie, ing. CĂLIN DELEANU, Institutul de Chimie Organică "Costin D. Nenițescu", București.

$$R^1—CH_2-O—NH_2 + R^2—CHO \longrightarrow R^1—CH_2-O-N=CH—R^2 + H_2O$$

Aminooxiderivații au fost sintetizați prin reacția cloroderivaților respectivi (obținuți "in situ" prin clorurarea alcoolului cu clorură de tionil) cu N-hidroxiftalimidă și hidrazinoliza derivatului *o*-substituit al N-hidroxiftalimidei:



1-Metil-5-nitro-2-aminooximetilimidazolul a fost izolat sub forma diclorhidratului [3] și apoi utilizat pentru sinteza oximelor I și II, după neutralizare cu carbonat de sodiu. Reacția de obținere a oximelor I și II a fost efectuată în etanol la reflux.

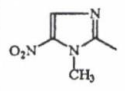
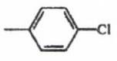
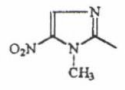
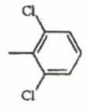
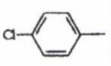
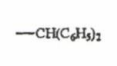
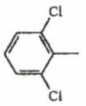
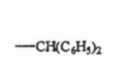
4-Clorobenziloxiamina [6] și 2,6-diclorobenziloxiamina [6] au fost obținute ca baze libere în soluție metanolică și au fost utilizate ca atare pentru sinteza oximelor III și IV, sinteza efectuându-se la temperatura camerei.

Oximele obținute au fost caracterizate prin analiză elementară (clor și azot) și prin spectre ^1H- și ^{13}C-RMN.

Tabelul 1 prezintă randamentele reacțiilor de obținere, punctele de topire ale oximelor și conținutul de clor și azot. Spectrele ^1H- și ^{13}C-RMN sunt descrise în partea experimentală.

Tabelul 1

CARACTERIZAREA OXIMELOR R^1-CH_2-O-N=CH-R^2

Oxima	R^1	R^2	Formula brută	Punct de topire, °C	Randament %	Cl % calculat / găsit	N % calculat / găsit
I			$C_{12}H_{11}ClN_4O_3$	162-4	80	12,05 / 11,96	19,01 / 18,86
II			$C_{12}H_{10}Cl_2N_4O_3$	108-10	85	21,58 / 21,51	17,02 / 16,85
III			$C_{21}H_{18}ClNO$	60-2	53	10,58 / 10,46	4,17 / 4,03
IV			$C_{21}H_{17}Cl_2NO$	73-5	56	19,19 / 19,09	3,79 / 3,78

Partea experimentală

Spectrele ^{1}H-RMN au fost înregistrate cu un spectrometru de tipul Varian Gemini 300, în $CDCl_3$, folosind ca standard intern TMS, la frecvența de 300 MHz pentru nucleii de hidrogen și 75 MHz pentru cei de carbon. Punctele de topire au fost determinate cu un aparat Boetius și sunt necorectate.

1-Metil-5-nitro-2-aminooximetil-imidazolul diclorhidrat a fost sintetizat conform metodei descrise [3].

o-(1-metil-5-nitro-2-imidazolilmetil)-4-clorobenzaldoxima (I) și o-(1-metil-5-nitro-2-imidazolilmetil)-2,6-diclorobenzaldoxima (II)

La amestecul format din 5 g (0,02 moli) 1-metil-5-nitro-2-aminooximetilimidazol diclorhidrat și 60 mL etanol se adaugă 2,12 g (0,02 moli) carbonat de sodiu. Amestecul se agită pentru câteva minute la temperatura camerei și se adaugă apoi 0,02 moli aldehidă. Masa de reacție se refluxează 30 min și, după răcire la temperatura camerei, se adaugă 100 mL apă și se filtrează precipitatul format. Oximele brute astfel obținute se recristalizează din etanol.

Rezultă 4,7 g oximă I (punct de topire 162-4°, randament 80%). ^{1}H-RMN (δ, ppm): 4,08 (3H, s, NCH_3), 5,30 (2H, s, OCH_2), 7,35 (2H, d, 8,5 Hz, H3Ar), 7,49 (2H, d, 8,5 Hz, H2Ar), 7,99 (1H, s, H4Im) și 8,08 (1H, s, CH=N). ^{13}C-RMN (δ, ppm): 33,82 (NCH_3), 67,95 (OCH_2), 128,43 (C2Ar), 129,08 (C3Ar), 129,66 (C1Ar), 132,03 (C4Im), 136,43 (C4Ar), 146,30 (C5Im), 148,21 (C2Im) și 149,43 (CH=N).

Rezultă 5,6 g oximă II (punct de topire 108-10°, randament 85%). ^{1}H-RMN (δ, ppm): 4,09 (3H, s, NCH_3), 5,35 (2H, s, OCH_2), 7,24 (1H, t, 7,5 Hz, H4Ar), 7,36 (2H, d, 7,5 Hz, H3Ar), 7,99 (1H, s, H4Im) și 8,35 (1H, s, CH=N). ^{13}C-RMN (δ, ppm): 33,95 (NCH_3), 68,03 (OCH_2), 127,80 (C1Ar), 128,78 (C3Ar), 130,66 (C4Ar), 132,09 (C4Im), 135,03 (C2Ar), 144,02 (C5Im), 146,52 (CH=N) și 148,25 (C2Im).

N-(4-clorobenziloxi)-ftalimida [6]

La amestecul format din 36 g (0,25 moli) alcool 4-clorobenzilic și 250 mL benzen anhidru se adaugă treptat 41 g (25 mL; 0,35 moli) clorură de tionil. Masa de reacție se refluxează 1,5 h, apoi se îndepărtează benzenul și excesul de clorură de tionil prin distilare la presiunea atmosferică. Se adaugă 2x50 mL benzen proaspăt și se distilă la presiune scăzută. Rezultă un ulei conținând clorură de 4-clorobenzil. Peste acest reactant, în stare brută, se adaugă amestecul format din 40 g (0,24 moli) N-hidroxiftalimidă, 25 g (35 mL, 0,25 moli) trietilamină și 100 mL dimetilformamidă. Se menține pe baie de apă la reflux timp de 2 h. Se răcește la temperatura camerei și apoi se menține la -5-0° timp de 3 h. Peste precipitatul format se adaugă 100 mL apă, sub agitare. Precipitatul se filtrează și se spală cu apă și 10 mL acetonă. Rezultă 40 g cristale cu punct de topire 134-35°, randament 55%. Analizat azot 4,76% (teoretic 4,87%) și clor 12,22% (teoretic 12,35%).

4-Clorobenziloxiamina [6]

La suspensia formată din 29 g (0,10 moli) N-(4-clorobenziloxi)-ftalimidă și 200 ml metanol, încălzită la reflux, se adaugă 7 g (7 mL, 0,11 moli) hidrat de hidrazină 80%. Soluția se refluxează 30 min (începe să precipite). Se răcește la temperatura camerei și se filtrează ftalilhidrazida formată. Filtratul se concentrează la jumatate din volumul inițial și se răcește 3 h la -5-0°. Se filtrează a doua porțiune de ftalilhidrazidă. Filtratul metanolic rezultat, care conține 4-clorobenziloxiamina se folosește ca atare (concentrație 0,09 moli/100 mL soluție metanolică).

o-(4-clorobenzil)-difenilacetaldoxima (III)

La 45 mL soluție metanolică conținând 0,04 moli 4-clorobenziloxiamină se adauga 8 g (0,04 moli) difenilacetaldehidă și se agita o oră la temperatura camerei. Se menține la -5-0° timp de 2 h și se filtrează. Cristalele rezultate se recristalizează din metanol. Rezultă 7,3 g cristale albe, cu punct de topire 60-2°. Randament 53%. ^{1}H-RMN (δ, ppm): 4,90 (1H, d, 8,5 Hz, $CHPh_2$), 5,05 (2H, s, OCH_2), 7,15 (2H, d, 6,7 Hz, H3Ar), 7,22-7,35 (12H, m, Ph, H2Ar) și 7,84 (1H, d, 8,5 Hz, CH=N). ^{13}C-RMN (δ, ppm): 50,91 ($CHPh_2$), 70,22 (OCH_2), 126,75 (C4Ph), 128,38 (C2Ar), 128,42 (C2Ph), 128,60 (C3Ar), 128,68 (C3Ph), 132,50 (C1Ar), 136,10 (C4Ar), 140,53 (C1Ph) și 150,30 (CH=N).

N-(2,6-diclorobenziloxi)-ftalimida [6]

La amestecul format din 45 g (0,25 moli) alcool 2,6-diclorobenzilic și 250 mL benzen anhidru se adaugă treptat 41 g (25 mL, 0,35 moli) clorură de tionil. Masa de reacție se refluxează o oră. Se distilă benzenul cu excesul de clorură de tionil la presiune atmosferică, se adaugă 2x50 mL benzen proaspăt și se distilă la sec rezultând un ulei. Peste acesta se adaugă amestecul format din 40 g (0,24 moli) N-hidroxiftalimidă, 25 g (35 mL, 0,25 moli) trietilamină și 100 mL dimetilformamidă. Se menține pe baie de apă la fierbere 2 h. Se formează un precipitat peste care se adaugă sub agitare 100 mL apă și se omogenizează. Se filtrează precipitatul și se spală cu apă și metanol. Rezultă 54 g cristale cu punct

de topire 166-67°, randament 66%. Analizat azot 4,26% (teoretic 4,35%) şi clor 22,00% (teoretic 22,05%).

2,6-diclorobenziloxiamina [6]

La amestecul format din 16 g (0,05 moli) N-(2,6-diclorobenziloxi)-ftalimidă şi 125 mL metanol, încălzit la reflux se adauga 3,5 g (3,5 mL, 0,055 moli) hidrat de hidrazină 80%. Se refluxează 30 min (în timpul refluxului începe să precipite ftalilhidrazida). Se răceşte la temperatura camerei şi se filtrează. Filtratul se concentrează la jumătate din volum, se menţine 3 h la -5-0° şi se filtrează a doua porţiune de ftalilhidrazidă. Filtratul metanolic conţinând 2,6-diclorobenzilamină bază liberă se foloseşte ca atare (concentraţie 0,075 moli/100 mL soluţie metanolică).

o-(2,6-diclorobenzil)-difenilacetaldoxima (IV)

La 70 mL soluţie metanolică conţinând 0,05 moli 2,6-diclorobenziloxiamină se adaugă 10 g (0,05 moli) difenilacetaldehidă şi se agită o oră la temperatura camerei. Se menţine la -5-0° timp de 2 h şi se filtrează cristalele formate, care se recristalizează din metanol. Rezultă 6,5 g cristale albe cu punct de topire 73-5°. Randament 50%. ^{1}H-RMN (δ, PPM): 4,91 (1H, d, 8,5 Hz, $CHPh_2$), 5,40 (2H, s, OCH_2), 7,14-7,34 (13H, m, Ar şi Ph) şi 7,81 (1H, d, 8,5 Hz, CH=N). ^{13}C-RMN (δ, ppm): 50,91 ($CHPh_2$), 70,16 (OCH_2), 128,31 (C3Ar), 128,48 (C2Ph), 128,64 (C3Ph), 130,02 (C4Ar), 132,60 (C1Ar), 137,16 (C2Ar), 140,53 (C1Ph) şi 152,14 (CH=N).

Determinarea activităţii antimicrobiene

Oximele sintetizate (I - IV) au fost supuse unui test primar de determinare a activităţii antimicrobiene, care a cuprins:

- determinarea spectrului microbian: germeni gram-pozitivi, germeni gram-negativi şi fungi;
- determinarea concentraţiei minime de produs pentru o activitate microbiană certă;
- stabilirea timpului minim de contact între probă şi germeni, corelat cu diferite concentraţii ale produsului;

Germenii testaţi au fost Staphylococcus aureus, Escherichia coli şi Candida albicans.

Concentraţiile cu care s-a lucrat au fost 0,1, 0,5 şi 1 %, iar timpii de acţiune 3 şi 10 min, în paralel cu o probă oarbă.

Testele au fost efectuate pe soluţii, iar probele au fost incubate la 37°C timp de 24 h pentru bacterii şi la 24°C timp de 48 h pentru fungi şi apoi s-a făcut interpretarea macroscopică a rezultatelor.

Produşii (I şi II) au prezentat activitate antifungică (Candida albicans) la o concentraţie de 0,5% şi un timp de contact de 3 şi 10 min.

Concluzii

Au fost sintetizate patru oxime *o*-substituite, nedescrise în literatură, prin reacţia 1-metil-5-nitro-2-aminooximetil-imidazolului cu 4-clorobenzaldehidă sau 2,6-diclorobenzaldehidă şi prin reacţia 4-clorobenziloxiaminei sau a 2,6-diclorobenziloxiaminei cu difenilacetaldehidă. Structura produşilor obţinuţi a fost confirmată prin analiză elementară şi spectre RMN.

Produşii au fost supuşi unui test primar de orientare a activităţii antimicrobiene, prin care s-a constatat că oximele derivate de la imidazol prezintă activitate fungicidă (Candida albicans) la o concentraţie de 0,5%.

Bibliografie

1. NICOLAUS, B. J. R. şi TESTA, E., Brevet. Anglia 964721, 1964; Chem. Abstr. **61**, 1964, p. 9467
2. KISFALUDI, L., DACSI, L., PATTY LUCATS, A., FEKETE, G. şi SZABO, E., Brevet. RFG. 455432, 1975; Chem. Abstr. **83**, 1975, p. 97000
3. TĂMĂŞAN, I., MAIOR, O. şi BALABAN, T. S., Rev. Roum. Chim., **30**, 1985, p. 1005
4. TĂMĂŞAN, I., MAIOR, O., DELEANU, C. şi NICOLAE, A., Anal. Univ. Bucuresti, **4**, 1995, p. 78
5. TĂMĂŞĂN, I., MAIOR, O., DELEANU C., CORNILESCU, G. şI LOLOIU, G., A., Anal. Univ. Bucureşti, 1995, p. 87
6. UPJOHN Co., Brevet Olanda 6502701, 1965; Chem. Abstr. **64**, 1966, p. 8087

Intrat în redacţie: 7 X 1997

CRISTIAN BOSCORNEA
ȘTEFAN TOMAS
SALEM V. JUMA
CORNELIU TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ

Sisteme heterociclice condensate

I. Coloranți cu cromofor mixt indigoid-azoic

C.Z.: 668.8

The synthesis of some heterocyclic, compactly condensed compounds, including the indigo and thioindigo structures, as well as their application in the synthesis of azoic dyes, in order to obtain some dyestuffs having mixed indigo-azoic chromophore, has not yet been tackled. This paper intends to do it, in order to get some high performance compounds both from the colouring and tinctorial point of view. This will also allow the analysis of the influence the two chromophore types have upon the colour.

Partea experimentală

Sinteza 2-(1,3-dihidro-3-oxo-2H-2'amino-tiazolo [4',5'-f] indol-2-yliden)1-2-dihidro-3H-2'amino-tiazolo [4',5'-f] indolo-3-ona

În 50 mL nitrobenzen se dizolvă 5,8 g (0,02 moli) de 5,5'-diaminoindigo și se adaugă apoi 2 mL soluție H_2SO_4 98%. Se răcește la 35°C și se introduc în amestec 3,8 g (0,05 moli) sulfocianură de amoniu. Se încălzește amestecul reacției la 90°C timp de 6 h, apoi se adaugă sub agitare 8 g (0,05 moli) brom și se menține încă 6 h la aceeași temperatură.

În final, se antrenează cu vapori solventul, soluția apoasă obținută se neutralizează cu soluție apoasă de amoniac, se filtrează și se usucă. Produsul poate fi purificat prin recristalizare din N-N-dimetilformamidă. Se obțin 6 g produs (η = 78%).

Analiza elementară

Calculat: %C = 53,20; %H = 2,46; %N=20,69; %S=15,76; %O=7,86
Găsit: %C = 53,46; %H = 2,20; %N=20,86; %S=15,40; %O=8,08

UV-VIZ (xilen) λ_{max} = 625 nm

IR (pastilă KBr) ν_{CO}=1605 cm^{-1}; ν_{NH2}=3236 cm^{-1}; alte benzi: 592, 737 802, 1092, 1145, 1223, 1368, 1447, 1592

Sinteza 2-(3-oxo-2'aminobenzotiazol [f]-tien-2(3H)-yliden)-2'amino-benzotiazolo [f] tiofen-3(2H)-ona

În 50 mL clorbenzen se dizolvă 6,5 g (0,02 moli) 5,5'-diaminotioindigo și se adaugă apoi 2 mL soluție H_2SO_4 98%. Se răcește la 35°C și se introduc în amestec 3,8 g (0,5 moli) NH_4SCN. Se încălzește amestecul de reacție la 90°C timp de 6 h apoi se picură sub agitare 8 g (0,05 moli) brom și se mențin încă 3 h la 80°C. În final se antrenează cu vapori solventul, soluția apoasă obținută se răcește și se neutralizează cu soluție apoasă de amoniac, se filtrează și se usucă. Produsul se poate recristaliza din N-N-dimetilformamidă. Se obțin 6,5 g produs (η=80%).

Ing. CRISTIAN BOSCORNEA, ing. ȘTEFAN TOMAS, ing. SALEM V. JUMA și prof. dr. ing. CORNELIU TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ, Universitatea Politehnica București

Analiza elementară

Calculat: %C = 46,15; %H = 1,92; %N=13,46; %S=30,77; %O=7,7
Găsit: %C = 46,50; %H = 2,11; %N=13,10; %S=30,33; %O=7,96

UV-VIZ (xilen) λ_{max} = 554 nm

IR (pastilă KBr) ν_{CO}=1620 cm^{-1}; ν_{NH2}=3368 cm^{-1}; alte benzi: 605, 723
802, 829, 894, 934, 1105, 1157, 1210, 1263, 1355, 1447, 1585

Diazotarea 2-(1,3-dihidro-3-oxo-2H-2'amino-tiazolo [4',5'-f] indol-2-yliden)1-2-dihidro-3H-2'amino-tiazolo [4',5'-f] indol-3-ona

Se dizolvă 5 g (0,012 moli) diamină în 15 mL soluție H_2SO_4 96%, se răcește 0-5°C și se tratează cu 3 g (0,027 moli) acid nitrozilsulfuric. Se agită pentru definitivarea reacției 3 h la 0°C, apoi se diluează cu 50 g gheață și se tamponează cu acetat de sodiu la un *p*H=5.

Diazotarea 2-(3-oxo-2'aminobenzotiazol [f]-tien-2[3H)-yiliden)-2'amino-benzotiazolo [f] tiofen-3(2H)-ona

Se dizolvă 5,4 g (0,012 moli) diamină în 15 mL soluție H_2SO_4 96%, se răcește la 0-5°C și se tratează cu 3 g (0,027 moli) acid nitrozilsulfuric). Se agită pentru definitivarea reacției 3 h la 0°C, apoi se diluează cu 50 g gheață și se tamponează cu acetat de sodiu la *p*H=5.

Rezultate și discuții

Grefarea nucleelor de tip tiazolic pe un rest aromatic se poate realiza prin tratarea sulfatului sau clorhidratului anhidru al unei amine primare aromatice cu rodanură de amoniu sau de sodiu în solvet inert, urmată de transpoziția prin încălzire a rodanurii aminei, în derivat N-ariltioureic, urmată de ciclizarea acestuia, în solvet inert, la cald, prin tratare cu brom, clorură de sulfuril sau protoclorură de sulf.

În lucrare a fost studiată această alternativă de sinteză, utilizând ca materie primă 5,5'-diamino-indigoul și respectiv 5,5'-diaminotioindigoul. Reacțiile care au loc sunt redate în schema 1.

Drept solvent s-a utilizat clorbenzenul și nitrobenzenul. La rezultate mai bune în cazul compusului 5 conduce nitrobenzenul, în timp ce pentru compusul 6 solventul optim este clorbenzenul. Cantitatea de solvent utilizată este importantă deoarece o cantitate prea mică nu permite realizarea unei omogenități convenabile a amestecului de reacție, fapt ce influențează negativ randamentul. Agenții de ciclizare utilizați au fost bromul și clorura de sulfuril. Eficacitatea acestora este comparabilă. În general, reacțiile de formare a tioureelor decurg cu viteză relativ mică și singurul parametru ce poate fi modificat în vederea creșterii randamentelor îl reprezintă timpul de reacție. Anterior caracterizării spectrale s-a realizat purificarea celor doi compuși prin recristalizare din N,N-dimetilformamidă.

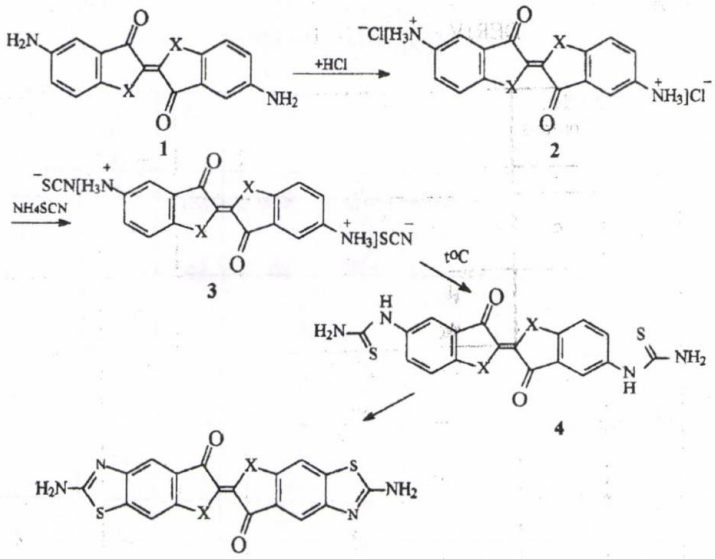
De interes este și stabilirea adevăratei structuri a compușilor 5 și 6. Astfel, pe lângă structurile prezentate, pot fi luate în discuție și structuri de tipul 7.

Analiza spectrelor indică, în cazul compusului 5, o valoare a frecvenței benzii de absorbție ν_{CO} situată la 1605 cm^{-1}, destul de mică, datorată inelului tiazolic ce intră în conjugare cu nucleul benzenic și cu grupa carbonilică, având un efect donor de electroni, ceea ce duce la o scădere a ordinului legăturii C=O și implicit la scăderea frecvenței de absorbție. Pe de altă parte frecvența ν_{NH} din structura indigoidă este situată la 3236 cm^{-1} și are aspect de bandă lată ceea ce este un argument în favoarea structurii de tip 5, această bandă apărând în cazul compușilor 5 sau 6 substituiți.

De asemenea, grupele amino, legate de nucleul tiazolic, prin efectul lor +E donor de electroni contribuie la scăderea frecvențelor de absorbție a grupelor carbonilice. Totodată în spectrul IR se constată existența unor benzi situate la 920,980 și 1092cm^{-1} pentru compusul 5 și respectiv 910,965 și 990 cm^{-1} pentru compusul 6 specifice ciclului tiazolic și de asemenea a unor benzi specifice ciclului benzotiazolic situate la 1510 și 1592 cm^{-1} (compusul 5) și 1505 și 1540 cm^{-1} (compusul 6).

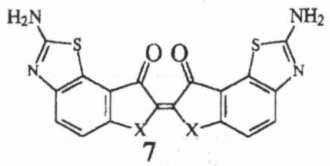
Vibrațiile grupei aminice se situează la 3348 cm^{-1} ($\nu_{NH\ asimetric}$) și 3305 cm^{-1} ($\nu_{NH\ simetric}$) pentru compusul 5 și respectiv 3368 cm^{-1} ($\nu_{NH\ asimetric}$) și 3315 cm^{-1} ($\nu_{NH\ simetric}$) pentru compusul 6.

Din analiza spectrelor UV-VIZ, se constată o creștere a conjugării prin introducerea ciclurilor tiazolice, fapt concretizat prin deplasări batocrome ale absorbției în raport cu indigoul sau tioindigoul. Astfel compusul 5 are un maxim de absorbție situat la 625 nm (în xilen) în timp ce pentru compusul 6 maximul este situat la 554 nm. Participarea grupelor aminice la conjugare este evidentă și din studiul reacției de diazotare. Compușii de tipul 5 și 6 se diazotează greu, necesitând un timp îndelungat și condiții speciale. Astfel, dacă diazotarea are loc în acid clorhidric la circa 5°C nu se constată nici un consum al nitritului de sodiu adăugat. Pentru diazotarea acestor compuși este necesară utilizarea unui agent electrofil energic, respectiv acidul nitrozilsulfuric, în soluții de acid sulfuric concentrat. Acest lucru prezintă avantajul unei solubilizări bune a compușilor de tip 5 și 6, fiind totodată posibilă utilizarea unui exces de



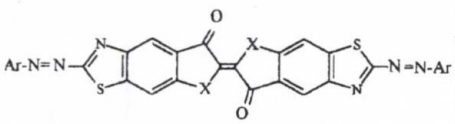
5 X = NH
6 X = S

Schema (1)



7

agent de diazotare, fără pericolul degajării de gaze nitroase. Stabilitatea sării de diazoniu rezultată este destul de bună în mediul de reacție utilizat. Dezavantajul acestei metode îl constituie timpul de reacție relativ mare (circa 3 h) și necesitatea unei agitări deosebit de eficace întrucât există posibilitatea formării unor conglomerate solide, fapt care influențează nefavorabil mersul reacției. După diazotare, masa de reacție se diluează cu apă și gheață, se tamponează cu acetat de sodiu și se supune reacției de cuplare cu diverse componente de cuplare. Reacțiile de cuplare s-au realizat la temperaturi scăzute (0-10°C) datorită instabilității sărurilor de diazoniu. Perfectarea reacției are loc prin încălzire finală la 50-60°C. Coloranții cu cromofor mixt obținuți sunt prezentați în tabelul 1. Întrucât spectrele IR sunt destul de complicate și greu de interpretat datorită benzilor numeroase prezente, au fost luate în considerație numai spectrele de absorbție în vizibil. Menționăm că toți compușii sintetizați au puncte de topire de peste 400°C. Determinarea lor exactă necesită aparatură specială și este puțin concludentă în discuțiile de față. Coloranților azoici sintetizați le-au fost atribuite structurile 8:

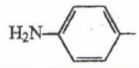
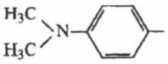
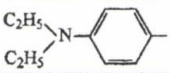
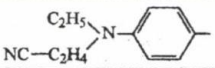
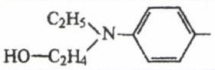
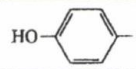
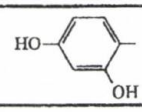
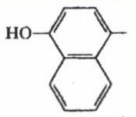
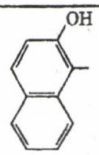
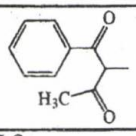
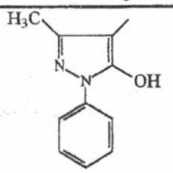
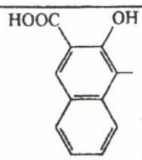
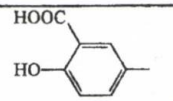
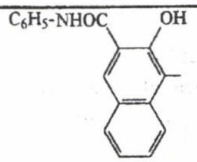


8

În cazul coloranților rezultați prin cuplarea aminelor 5 cu componente de cuplare conținând grupe aminice simple sau substituite, deplasarea batocromă este de 3 până la 5 nm, față de componenta aminică deplasări ceva mai mari obținându-se în cazul substituenților azotului aminic cu grupe având efect donor de electroni (grupa β-hidroxietil). Substituenții de tip -OH prezenți în componenta de cuplare, produc un efect batocrom mai mare, de circa -10 până la 15 nm, în funcție de numărul lor în colorantul azoic derivat. Componentele de cuplare policiclice (α-naftol, β-naftol) induc o deplasare batocromă mai mare prin creșterea conjugării, însă prezintă coeficienți de extincție mai mici. Grefarea de grupări electrono-acceptoare în componenta de cuplare (grupe carboxil) micșorează lungimea de undă de absorbție în coloranții derivați. Dacă însă aceste grupări sunt transformate în grupe amidice (ca în cazul colorantului 22), atunci efectul hipsocrom nu mai are loc, în acest caz deplasarea batocromă fiind pregnantă.

Tabelul 1

CARACTERIZAREA UV-VIS A COLORANȚILOR INDIGOIZI DE TIP 8
DERIVAȚI INDIGOIZI (8, X = NH)

Nr.crt	Nr. compus	Ar -	X	λ_{max} (xilen) nm	$\varepsilon_{max} 10^{-6}$ ($l.mol^{-1} cm^{-1}$)
0	1	2	3	4	5
1	9		NH	626	1,84
2	10		NH	628,5	2,26
3	11		NH	629,5	2,52
4	12		NH	627	1,77
5	13		NH	628	2,46
6	14		NH	635	5,10
7	15		NH	640	5,30
8	16		NH	649	4,70
9	17		NH	660	4,46
10	18		NH	624	2,37
11	19		NH	625	1,09
12	20		NH	645	5,10
13	21		NH	632	4,30
14	22		NH	675	5,25

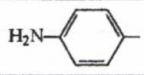
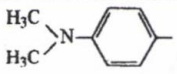
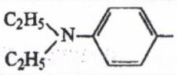
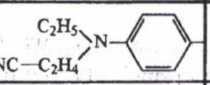
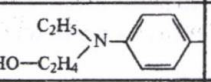
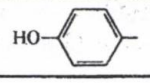
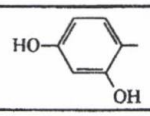
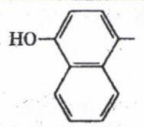
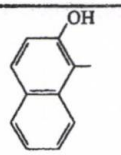
În cazul coloranților tioindigoid-tiazol-azoici maximele de absorbție sunt situate la lungimi de undă mai mici, datorită diferenței de electronegativitate dintre heteroatomii prezenți în cromoforul indigoid (-NH) și tioindigoid (-S), cu efect asupra sistemului conjugat al electronilor π. În timp ce coloranții de acest tip cu cromofor indigoid acoperă o paletă tinctorială incluzând nuanțe de verde (λ_{max} = 625-680 nm) coloranții cu cromofor tioindigoid au nuanțe de roșu până la violet (λ_{max}=550-580 nm). Trebuie evidențiat faptul că în cazul coloranților de tipul 8, cu cromofor tioindigoid coeficienții de extincție sunt mult mai mari, acest lucru putând fi pus și pe seama posibilității mai mari de existență și a structurilor de tip *cis*, asigurându-se o structură mai liniară și posibilitatea unei conjugări mai extinse.

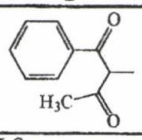
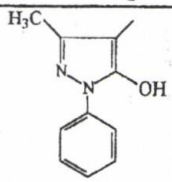
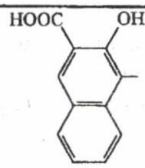
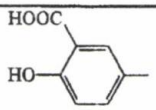
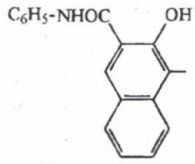
Utilizarea unor componente de cuplare de tipul anilidelor acidului acetilacetic sau pirazolonelor în sinteza acestor coloranți se concretizează printr-un efect minim asupra maximului de absorbție, chiar slab hipsocrom, având mai mult tendința de a reduce conjugarea prin efecte sterice.

Se observă deci că, în general, culoarea compușilor de tip indigoid (tioindigoid)-azoic este dată de structura cromoforă de tipul 8, influențele substituenților prezenți în radicalul Ar-generând modificări minime. Coloranții sintetizați prezintă pe lângă masa moleculară mare, puncte de topire ridicate și o solubilitate redusă în majoritatea solvenților, putând fi utilizați cu succes la prepararea unor pigmenți termorezistenți, utilizabili în industria vopselelor auto. Ei combină puterea mare de acoperire a pigmenților de tip azoic cu stabilitatea și rezistența la acțiunea diverșilor agenți fizici și chimici a coloranților de tip indigoid.

Tabelul 2

DERIVAȚI TIOINDIGOIZI (8, X=S)

Nr. crt	Nr. compus	Ar -	X	λ_{max} (xilen) nm	$\varepsilon_{max} 10^{-6}$ ($l.mol^{-1} cm^{-1}$)
0	1	2	3	4	5
1	23		S	555	6,30
2	24		S	558	6,60
3	25		S	560	6,90
4	26		S	556	5,20
5	27		S	563	6,70
6	28		S	566	7,20
7	29		S	570	8,60
8	30		S	570	8,40
9	31		S	575	8,90

0	1	2	3	4	5
10	32		S	545	9,10
11	33		S	540	8,40
12	34		S	568	9,30
13	35		S	562	6,40
14	36		S	580	9,60

Concluzii

1. A fost studiată și extinsă în seria indigoidă reacția de sulfocianurare directă urmărindu-se influența sursei de dirodan asupra randamentului reacției de substituție electrofilă. Pe această cale au fost sintetizate două noi sisteme heterociclice compact-condensate, indigoid/tioindigoid-tiazolice, necitate în literatură.

Posedând grupări amino libere, diazotabile, acestea pot genera prin diazotare și cuplare coloranți micști indigoid-azoici.

2. Au fost studiați un număr de 28 coloranți cu cromofor mixt sub aspectul influenței diverșilor substituenți asupra culorii. Culoarea este determinată în principal de componenta aminică, coloranții de tip indigoid-azoic având nuanțe de verde (λ_{max}=620-680 nm) iar cei tioindigoid-azoici nuante de roșu până la violet (λ_{max}=550-580 nm).

3. Coloranții sintetizați prezintă proprietăți remarcabile cum sunt: putere de acoperire, solubilitate redusă în solvenți, rezistență termică și fotochimică ridicată putând fi utilizați drept pigmenți în industria vopselelor și lacurilor.

Bibliografie

1. TĂRĂBĂȘĂNU-MIHĂILĂ, C., FLORU, L. și OLTEANU MARIA, Rev. Roum. Chim., **18**, nr. 12,1973, p. 2113
2. WEISTEIN, J. și WYMANN, G.M., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 2387
3. BEECH, W.F., J. Chem. Soc., 1954, p. 1297
4. SURESH, K.S., RAMACHONDRON, J. și RAO, G.N.R., J. Sci. Ind. Res. India, **208**, 1961, p. 2031
5. BONNIER, J.M., GELUS, M. și PAPOZ, B., Bull. Soc. Chim. France, **9**, 1965, p. 2485

Intrat în redacție: 16. VI. 1998

CRISTINA NAȘCU
VIOLETA IONESCU
ILEANA POP

Filme subțiri utilizate ca filtre selective de radiații solare

C.Z.: 614.898.5

The paper presents a review of the works regarding the film types that can be used as solar radiation filtres, in controlling the solar radiations, the way of getting them and their main optical properties.
Such films, which can assure an adequate transmission of the visible solar radiation, at the same time with the IR one reflexion include; metallic films (TIN), metallic sulphide films (Cu_xS, PbS, CdS).
Besides the literature data the authors results on getting nickel films by chemical deposition in baths, and metallic sulphides films, both by chemical deposition in baths and by pyrolisis spray, are presented.

După cum se cunoaște soarele reprezintă o sursă inepuizabilă de energie. Dacă este important ca această energie să poată fi colectată, acumulată, stocată și transformată pentru diverse utilizări, este tot atât de important ca în climatele calde sau anotimpurile calde ale climei temperate să se evite o încălzire excesivă a interioarelor clădirilor (hale industriale, centrale telefonice și de tehnică de calcul, magazine, turnuri de control ale aeroporturilor) și autovehiculelor datorită radiațiilor solare.

Spectrul solar exterior atmosferei pământului (AMO) și după trecerea prin două mase de aer standard (AM2) este prezentat în figura 1. 98% din energia AM2 este la lungimi de undă mai mici de 2 μm. De asemenea, este indicată sensibilitatea spectrală a ochiului uman, care este sensibil la numai 40% din radiația AM2, cel mai mult din radiația rămasă fiind infraroșul apropiat (infraroșul solar).

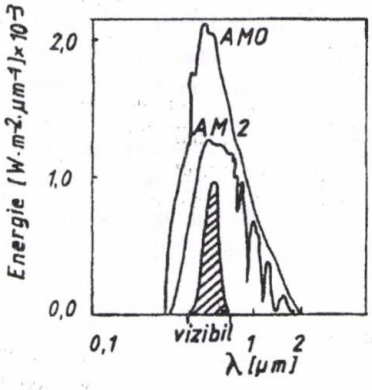


Fig. 1. Spectrul solar exterior atmosferei pământului (AMO) și după trecerea prin două mase de aer (AM2)

Chim. CRISTINA NAȘCU, ing. VIOLETA IONESCU și chim. ILEANA POP, Institutul de Chimie "Raluca Ripan" Cluj-Napoca

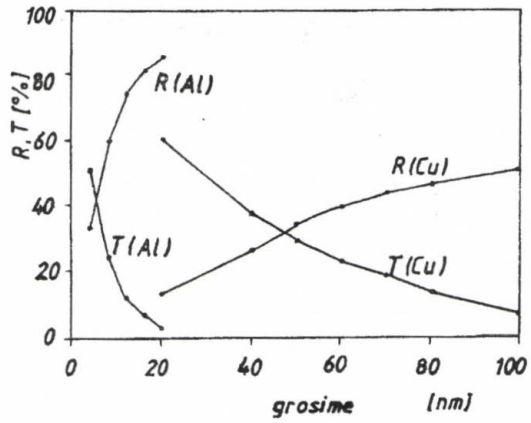


Fig. 2. Transmisia și reflexia filmelor de aluminiu și cupru

Folosirea filmelor subțiri direct pe geamuri sau pe folii de polimer care sunt apoi laminate între geamuri pot conduce la o substanțială economie de energie (fiind cunoscut că pentru răcirea unui spațiu se consumă mai multă energie decât pentru încălzirea lui) concomitent cu asigurarea unui nivel de confort acceptabil în interiorul clădirilor. Acoperirile pentru control solar se referă la filtre selective ale radiației solare necesare pentru aplicarea pe geamuri în regiunile cu climat cald.

Ideal, acoperirile pentru controlul radiației solare trebuie să aibă o transmisie optică controlată ($T_{vis} \approx$ 10-50%) și reflexie scazută ($R_{vis} < 10\%$) în domeniul vizibil (λ=0,4-0,7 μm) și o reflexie ridicată ($R_{IR} \approx 90\%$) pentru lungimi de undă mai mari de 0,7 μm. Aceste caracteristici vor asigura o iluminare adecvată a interioarelor clădirilor și în același timp prin reflectarea radiației incidente se va împiedica creșterea temperaturii în interiorul clădirilor, reducând astfel costurile necesare răcirii [1].

Pentru controlul solar se utilizează diverse tipuri de filme.

Filme metalice

Filmele metalice depuse pe sticlă au o transmisie corespunzătoare în vizibil, însă o reflexie destul de mare, care este evident nedorită. În figura 2 se prezintă date referitoare la transmisia și reflexia filmelor de aluminiu și cupru [2].

Prin acoperirea sticlei cu un film de aluminiu de ≈10 nm grosime se realizează o transmisie de ≈20% (la 550 nm, pentru care sensibilitatea ochiului este maximă) și o reflexie în vizibil de 65% care nu este corespunzătoare. Pentru a reduce reflexia în vizibil, filmele de aluminiu sunt depuse pe filme colorate de poliester și apoi laminate în sticlă.

În cazul filmelor de cupru se obține o transmisie de 20% pentru un film de ≈ 65 nm grosime având reflexia de 40%. Cuprul trebuie să fie însă protejat de acțiunea aerului printr-o acoperire de oțel inox sau nichel, care îi va crește și reflexia. Acoperirile tipice multistrat pentru controlul radiației solare sunt de tipul 1,1 nm Ni / 14 nm Cu / 1,1 nm Ni, obținându-se o transmisie de 35% la 550 nm. Strălucirea și culoarea metalică în lumină reflectată rămân însă un dezavantaj. La aceasta se adaugă costurile ridicate ale acoperirilor metalice obținute în general, prin evaporare în vid sau printr-o tehnică denumită "capital intensive multichamber magnetron sputtering", ceea ce a limitat aplicarea lor la scară largă.

În afară de aceste metode trebuie amintită și depunerea chimică din băi a filmelor metalice de argint, cupru, nichel și cobalt [3]. Filmele transparente sunt în limita de grosime 50-500 Å. Soluția de depunere chimică conține o sare a metalului ce trebuie depus ca film, un agent complexant, un agent reducător și componenți pentru controlul *p*H-ului. Metalizarea chimică a sticlei comportă următoarele faze:

- degresarea;
- sensibilizarea;
- activarea;
- metalizarea chimică propriu-zisă.

După fiecare din aceste etape urmează o operație de spălare cu apă distilată.

Degresarea se face prin spălare energică cu detergent, apă, alcool etilic, apă.

Sensibilizarea constă în adsorbția pe suprafața substratului a unui strat subțire dintr-o sare a unui metal cu valență variabilă, denumită sensibilizator sau promotor. Cel mai adesea se întrebuințează o soluție apoasă de $SnCl_2 . 2H_2O$ slab acidifiată cu HCl.

Activarea se referă la tratarea sticlei cu soluția unui metal nobil (de obicei paladiu) în scopul formării germenilor de nucleație, care vor cataliza depunerea ulterioară a filmului metalic.

Ionii de Sn^{2+} adsorbiți pe suprafața sticlei reacționează în faza de activare cu ionii de Pd^{2+} pe care-i reduc la Pd metalic:

$$Sn^{2+} + Pd^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + Pd \quad (1)$$

Se formează astfel un film foarte subțire de paladiu.

Metalizarea chimică constă în depunerea peliculei de metal pe germenii de paladiu depuși anterior pe suprafața sticlei. Procesul de metalizare chimică are la bază reducerea sării metalului respectiv (în prezența complexanților) cu un reducător adecvat. De exemplu, obținerea filmelor de cupru utilizând ca reducător formaldehida este ilustrată de reacția:

$$Cu^{2+} + 2HCHO + 4OH^- \longrightarrow Cu + 2HCOO^- + 2H_2O + H_2 \quad (2)$$

Astfel au fost obținute filme de cupru, de nichel sau cobalt din sărurile metalelor respective, agenți complexanți și reducători adecvați (formaldehidă, hidrazină, borohidrură de sodiu sau hipofosfit de sodiu) [5-11].

Spectrele de reflexie în NIR ale geamului nepeliculizat și peliculizat de noi cu nichel dintr-o baie alcătuită din sulfat de nichel și hipofosfit de sodiu în mediu de acetat de sodiu, la temperatura de 40-60°C și *p*H=5,5-6, sunt prezentate în figura 3, iar cele de transmisie în vizibil în figura 4 [11].

Se observă din figurile 3 și 4 că geamurile peliculizate cu nichel prin metalizare chimică au un grad de reflexie a radiațiilor IR din spectrul solar de 50-55%, corespunzător unei transmisii în vizibil de 25%.

Filme spinel Co-Fe-Cr-O

Filmele spinel, care sunt bogate în oxid de cobalt, sunt de mare interes pentru controlul solar. Acestea se obțin prin piroliză, fie prin sprayerea unei soluții organice [12, 13], fie a unei suspensii apoase [14]. În ambele cazuri temperatura substratului este în jur de 600°C. Un film oxidic preferat are o grosime de ≈ 400Å și următoarea componență a ionilor metalici: 70% cobalt, 18% fier și 12% crom.

În tabelul 1 se prezintă date referitoare la transmisia și reflexia filmelor spinel pe sticlă [3].

Cea dintâi metodă comună de preparare a filmului, care probabil se practică încă, a fost pulverizarea termică din soluția organică a acetilacetonaților metalelor de tranziție pe substratul de sticlă fierbinte, pe linia de fabricație a geamului. Cu toate acestea solubilitatea scăzută a acetilacetonaților în apă, alegerea solvenților, formarea unor produși reziduali nedoriți limitează utilizarea acestei metode.

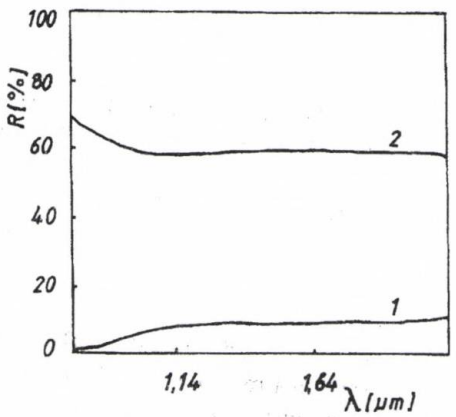


Fig. 3. Spectrele de reflexie în NIR ale geamului clasic comparativ cu al celui peliculizat cu nichel (1-geam clasic; 2-geam peliculizat cu nichel)

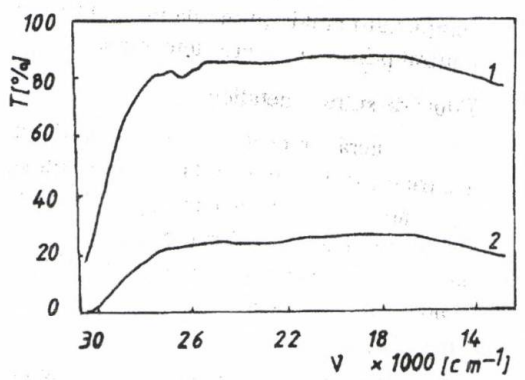


Fig. 4. Spectrele de transmisie în vizibil ale geamului clasic comparativ cu cel peliculizat cu nichel (1- geam clasic; 2-geam peliculizat cu nichel)

Tabelul 1

TRANSMISIA ȘI REFLEXIA PENTRU FILMELE SPINEL PE STICLĂ

Domeniul spectral, nm	Transmisia, %	Reflexia, %
380-770	35	36
800-2100	54	29
300-2100	43	32

Creşterea filmelor din suspensii apoase este o cale de a ocoli aceste dezavantaje. În loc de a dizolva chelaţii organici într-un solvent organic, se suspendă particule foarte fine din acestea (< 20 μm) în apă. Atunci când se pulverizează suspensia apoasă pe substratul încălzit au loc următoarele procese:

$$M(C_5H_7O_2)_3\ (s) + H_2O\ (l) \xrightarrow{\Delta} M(C_5H_7O_2)_3\ (s) + H_2O\ (g) \quad (3)$$

$$M(C_5H_7O_2)_3\ (s) \xrightarrow{\Delta} M(C_5H_7O_2)_3\ (g) \quad (4)$$

$$3M(C_5H_7O_2)_3\ (g) + O_2 \xrightarrow{\Delta} M_3O_4\ (f) + \text{produşi reziduali} \quad (5)$$

unde: M = Co, Fe sau Cr; (s) - solid; (l) - lichid; (g) - gaz; (f) - film.

Substratul încălzit reprezintă sursa primară de energie termică (Δ).

Filmele de tip spinel au o excelentă rezistenţă la abraziune şi o stabilitate chimică relativ înaltă în soluţii de HCl fierbinte, H_2SO_4, NaOH, NaCl. Prin urmare ele pot fi utilizate la clădiri pe faţa exterioară a geamurilor, fără asigurarea unei protecţii a filmului.

Filme de nitruri

În prezent se bucură de mult interes filmele de nitruri, datorită faptului că acestea sunt materiale cu o durabilitate deosebită. Dintre nitruri, cea de titan TiN beneficiază de o atenţie specială datorită caracterului ei metalic şi rezistivităţii scăzute la temperatura camerei. Caracteristicile optice pentru cotrol solar sunt, de asemenea, remarcabile. Pentru un film de TiN de 200-300 Å reflexia depăşeşte 79% la lungimi de undă mai mari de 1 μm, iar transmisia în domeniul vizibil se situează la ≈ 20% [3].

TiN poate fi depusă pe diferite substraturi prin depunere chimică din vapori (CVD) sau depunere în vacuum prin "magnetron sputtering" (MSVD). Depunerea nitrurii de titan prin MSVD a fost discutată de Szczyrbowski şi alţii [15]. Prin CVD la presiune atmosferică de 400-700°C TiN se depune pe sticlă corespunzător reacţiei [16]:

$$6TiCl_4 + 8NH_3 \longrightarrow 6TiN + N_2 + 24\ HCl \quad (6)$$

Într-un alt exemplu, filme de nitrură de titan îmbogăţite în azot au fost obţinute cu succes din complexul tetrakis (dimetilamido) Ti(IV) şi NH_3 pe diferite substraturi, inclusiv sticlă [17]. Aceasta s-a realizat prin CVD la presiune atmosferică, în heliu, la temperaturi mai joase 200-450°C.

Filme de sulfuri metalice

Lucrări recente au arătat că filmele de sulfuri metalice au o perspectivă strălucită ca acoperiri pentru control solar având un cost scăzut şi caracteristici superioare [3, 18-31, 33-36]. Dintre aceste sulfuri se menţionează cele de cupru, plumb, bismut, cadmiu.

Filmele de sulfuri metalice se pot obţine atât prin metode fizice (cel mai adesea evaporare termică în vid), cât şi chimice (depunere chimică din băi, pulverizare termică).

Obţinere prin depunere chimică din băi

Filme de Cu_xS (x=1-2)

Prin depunere chimică în mediu alcalin din soluţii apoase conţinând săruri de Cu(II) şi tiouree se pot obţine la temperaturi relativ joase (temperatura camerei sau ceva mai ridicată) filme de sulfură de cupru [31]. În acest caz, ca rezultat al descompunerii hidrolitice a tioureei se formează S^{2-}, iar reacţia de depunere a sulfurii de cupru se petrece după schema:

$$CS(NH_2)_2 + OH^- \longrightarrow H_2CN_2 + H_2O + HS^- \quad (7)$$

$$HS^- + OH^- \longrightarrow S_2^- + H_2O \quad (8)$$

$$Cu^{2+} + S^{2-} \longrightarrow CuS \quad (9)$$

Cu circa 8-9 ani în urmă profesorul P.K.Nair şi colaboratorii au iniţiat cercetări privind realizarea filmelor sulfurilor de cupru, plumb, bismut prin depunere chimică din băi conţinând ioni de Cu (II) complexaţi cu un agent complexant adecvat (NH_3, TEA-trietanolamină $N(CH_2CH_2OH)_3$ etc) şi tiouree, sau cu tioacetamidă (CH_3CSNH_2) cu utilizări exprese la controlul solar şi alte aplicaţii ale energiei solare (colectori, celule solare etc.) [18-27, 32-35].

Tabelul 2

PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE FILMELOR DE CuS OBȚINUTE PRIN DEPUNERE CHIMICĂ DIN SOLUȚII CONȚINÂND $Cu(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 0,05 M; TEA 0,2 M; NH_4OH 0,9 M; NaOH 0,1M; TIOUREE 0,06 M (TEMPERATURA 50°C; h-GROSIMEA FILMULUI; T-TRANSMISIA; D_{opt} - DENSITATEA OPTICĂ)

Proba	Timp de depunere	T la $\lambda = 0,6$ μm	D_{opt}, ($\lambda = 0,45$ μm)	h, μm	Aspectul filmului
336/1	10	97	0,02	0,01	peliculă subțire, gălbuie
336/7	15	54,5	0,36	0,018	peliculă gălbui-maro
336/2	20	42,2	0,56	0,028	peliculă maro-gălbui
336/3	30	35	0,78	0,04	peliculă maro-roșcat
336/4	40	30,5	0,82	0,043	peliculă maro
336/5	50	25	0,95	0,048	peliculă maro închis; începe să exfolieze

Autorii au întreprins, de asemenea, investigații referitoare la obținerea acestor filme din băi de depunere chimică, cu următoarea compoziție: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 0,05 M; TEA 0,2 M, NH_4OH 0,9 M, NaOH 0.1 M, tiouree 0,06 M [37]. Prin analiză chimică și difracție de raze X s-a stabilit că filmele sunt alcătuite din CuS (covelită). Unele proprietăți optice ale filmelor de CuS obținute în aceste condiții sunt prezentate în tabelul 2.

Spectrele de transmisie în vizibil ale probelor menționate în tabelul 2 sunt indicate în figura 5, iar spectrele de reflexie în NIR în figura 6.

Se observă o descreștere a transmisiei în vizibil, respectiv o creștere a reflexiei în NIR cu mărirea timpului de depunere, a grosimii stratului, a temperaturii și a cantității de tiouree.

S-a constatat că prin tratarea filmului în aer la 150°C, timp de o oră are loc o ușoară scădere a transmisiei în vizibil, concomitent cu o creștere a reflexiei în NIR, (fig. 7 și 8) fapt observat și de Nair și colaboratorii [2, 19, 26].

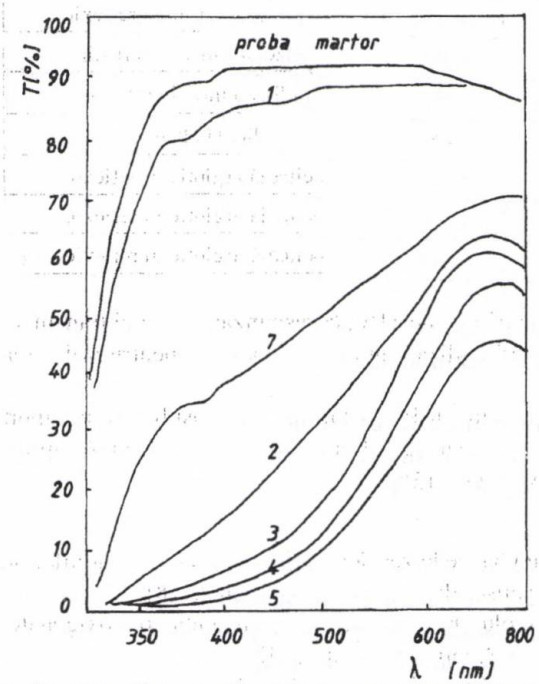


Fig. 5. Spectrele de transmisie în vizibil pentru filmele de CuS obținute prin depunere chimică din băi

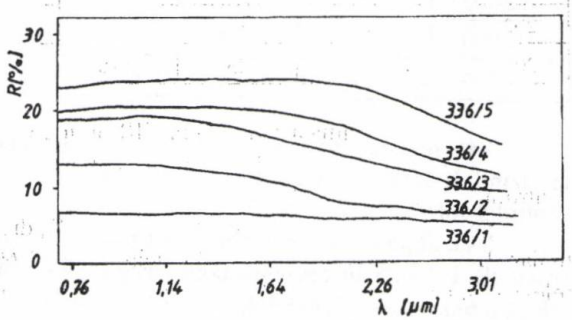


Fig. 6. Spectrele de reflexie în NIR pentru filmele de CuS obținute prin depunere chimică din băi

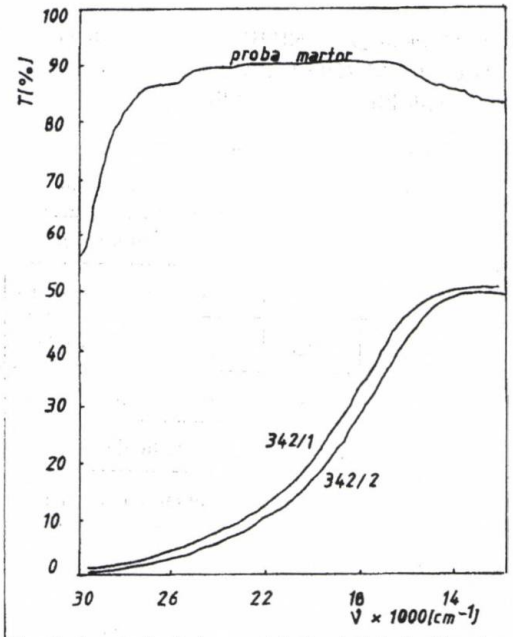


Fig. 7. Spectrele de transmisie în vizibil ale filmelor de CuS tratate termic la 150°C (342/1-netratat; 342/2-tratat)

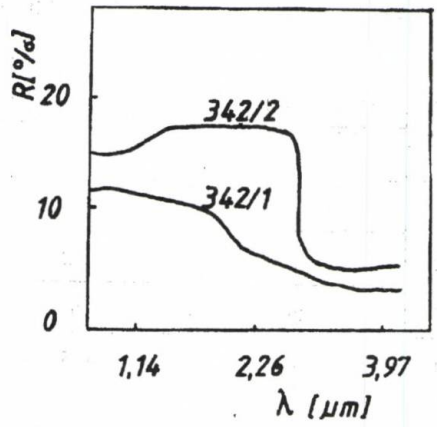


Fig. 8. Spectrele de reflexie în NIR ale filmelor de CuS tratate termic la 150°C (342/1-netratat,;342/2-tratat)

Tabelul 3

INFLUENȚA TIMPULUI DE DEPUNERE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR OPTICE ALE FILMELOR DE PbS. (PENTRU PROBELE 189 D SOLUȚIA DE DEPUNERE CONSTĂ DIN: $Pb(NO_3)_2$ -0,014 M,; TIOUREE - 0,058M, NaOH-0,156 M, H_2O_2-0,015 M. PENTRU PROBELE 201 D și 202 D $Pb(NO_3)_2$-0,007M, RESTUL COMPONENȚILOR IDENTICI CU PROBA 189 D; TEMPERATURA 25°C; h-GROSIMEA FILMELOR DE PbS). T - TRANSMISIA LA λ = 0,6 μm; D_{opt} DENSITATEA OPTICĂ LA λ = 0,54 μm.

Proba	Timp de depunere, min	T, %	D_{opt}	R_{max}	h, μm	Observații
189/1 D	5	51	0,34	11,2	0,021	peliculă argintie în reflexie
189/2 D	8	27	0,62	15,6	0,038	peliculă argintie în reflexie
189/3 D	12	20	0,74	22,5	0,046	peliculă aurie în reflexie
201/1 D	15	13,8	0,96		0,058	peliculă mov în reflexie
201/2 D	18	9,8	1,3		0,08	peliculă albăstruie
202/1 D	8	80	0,14		0,01	peliculă argintie în reflexie
202/2 D	10	39,3	0,51		0,31	peliculă argintie în reflexie
202/3 D	12	23	0,76		0,047	peliculă argintie în reflexie

Valoarea maximă a reflexiei în NIR obținută de autori este de 31%, corespunzătoare unui transmisii în vizibil de 20%. Aceste valori fac apte peliculele de CuS realizate în această manieră pentru utilizarea controlul solar.

S-au obținut, de asemenea, filme de Cu_9S_5 din sistemul Cu(II)-trietanolamină-tiosulfat la un raport molar de 1:2:0,25 în prezența polietilenglicolului 600 ca agent superficial activ [38]. Spectrele optice relevă o transmisie în vizibil de 25-75% și o reflexie în NIR de 7-15%.

Filme de PbS

Procesul de depunere chimică a filmelor de PbS din băi se bazează pe eliberarea înceată a ionilor de Pb^{2+} și S^{2-} în soluție, care apoi condensează pe baza mecanismului ion-ion pe substrat [2,18].

S-au realizat filme de PbS pe sticlă dintr-o sare de plumb și tiouree, fie în prezența apei oxigenate, fie a unor complexanți (trietanolamină, etilendiamină, EDTA, citrat de sodiu) [39].

Peliculele de PbS obținute în prezența apei oxigenate posedă culori variate, având un aspect deosebit în funcție de condițiile de depunere. Influența timpului de depunere precum și caracteristicile filmelor de PbS sunt prezentate în tabelul 3.

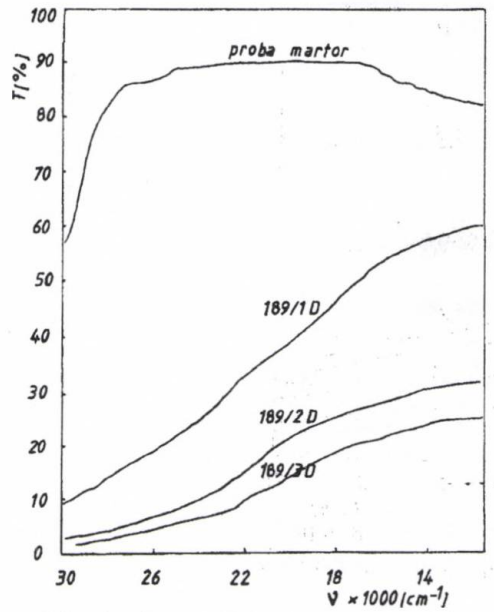


Fig. 9. Spectrele de transmisie în vizibil ale filmelor de PbS depuse chimic din băi

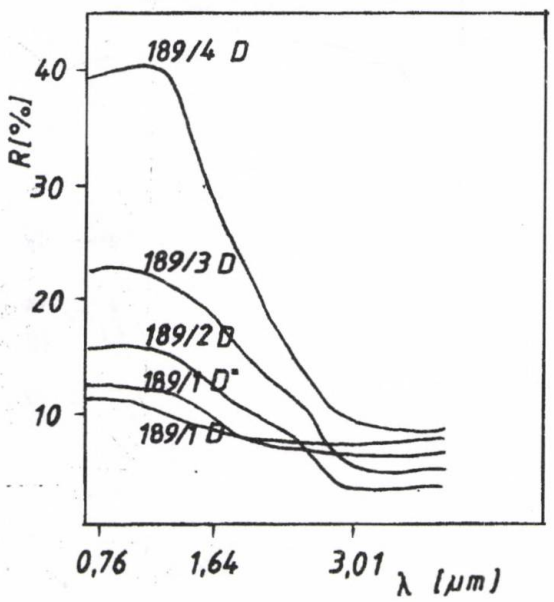


Fig. 10. Spectrele de reflexie în NIR ale filmelor de PbS depuse chimic din băi

În figura 9 sunt prezentate spectrele de transmisie în VIS ale probelor 189 D (din tabelul 3), iar în figura 10 spectrele de reflexie în NIR ale acelorași probe.

Analizând tabelul 3 și figurile 9 și 10 se constată că, prin creșterea timpului de depunere, transmisia în VIS scade, iar reflexia în NIR crește, fapt observat, de asemenea, de Nair și alții [2]. În același mod se comportă și filmele de CuS [2, 19, 37].

Considerând datele din tabelul 3 se evidențiază o scădere a transmisiei în vizibil odată cu creșterea grosimii stratului, concomitent cu o mărire a gradului de reflexie în NIR. Din studiul întreprins reiese și faptul că grosimea suporturilor nu influențează proprietățile optice ale filmelor depuse. Dintre complexanții experimentați cele mai bune rezultate s-au obținut utilizând trietanolamina .

Trebuie menționat că reflexia în NIR manifestată de filmele cu PbS depuse chimic din băi poate ajunge la 45%, în funcție de condițiile de obținere, situând aceste filme pe primul loc (între cele trei sulfuri metalice) în ceea ce privește acest parametru, respectiv capacitatea de reflexie a radiațiilor calde din spectrul solar.

Filme de CdS

S-au obținut filme de CdS din sistemul Cd(II)-tiouree-NH_3, cu grosimi cuprinse între 0,05-0,37 μm a căror transmisie în vizibil variază între 45-83%, iar reflexia în NIR între 6-9,5%.

Filmele de CdS, care se depun din sistemul Cd(II)-tiouree-NaOH-NH_3, au grosimi de 0,16-0,22 μm, transmisie în VIS 79-83%, iar reflexia în NIR de 5%. Se poate constata că în cazul filmelor de CdS astfel realizate, reflexia în NIR are valori insuficiente pentru controlul solar.

Obținerea prin spray piroliză

Filmele de sulfuri metalice au fost realizate cu succes prin metoda pulverizării soluțiilor de săruri metalice și tiouree pe suport de sticlă încălzit la diferite temperaturi. Primii care au obținut astfel de filme au fost Chamberlin și Skarman [40] în 1966. Investigarea realizării filmelor de sulfuri metalice prin spray piroliză a evidențiat că proprietățile optice ale acestora sunt puternic influențate de temperatura suportului, viteza de pulverizare, distanța pulverizator-suport, alegerea materialelor inițiale, puritatea acestora, raportul cation-anion.

Filme de Cu_xS

Obținerea și unele proprietăți ale filmelor de Cu_xS ($x > 1$) preparate prin spray piroliză sunt prezentate în literatură [32, 41-43).

Colectivul de autori a realizat filme de CuS prin metoda pulverizării termice, utilizând soluții apoase de $CuCl_2 . 2H_2O$, tiouree și un agent superficial activ (bromură de cetilpiridiniu $C_{21}H_{38}BrN . H_2O$ la un raport molar cupru:sulf de 1:5. Temperatura suportului de sticlă a fost 150-210°C [44].

În figura 11 sunt prezentate spectrele de transmisie în domeniul vizibil și de reflexie în NIR ale filmelor de CuS astfel obținute.

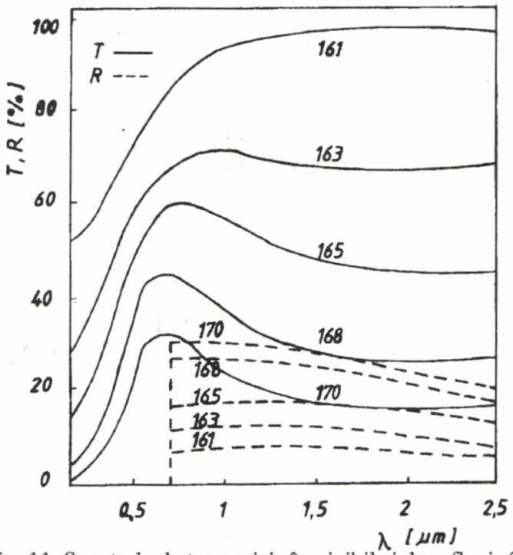


Fig. 11. Spectrele de transmisie în vizibil și de reflexie în NIR ale filmelor de CuS realizate prin spray piroliză

Ca și în cazul filmelor de CuS depuse chimic din băi are loc o descreștere a transmisiei în VIS concomitent cu o creștere a reflexiei în NIR pe măsură ce grosimea filmului crește.

Filme de PbS

Prepararea, modul de formare și unele proprietăți ale filmelor de PbS realizate prin pulverizarea soluțiilor apoase de săruri de plumb și tiouree pe suport încălzit de cuarț sunt menționate în lucrările [45-49].

Investigațiile întreprinse au arătat că pentru a obține filme de PbS, având caracteristici pentru control solar, este adecvat să se lucreze cu soluții de acetat de plumb și tiouree, în raport echimolar, la concentrații de $1,5\text{-}5.10^{-3}$M, la o temperatură a suportului de sticlă de 300-350°C.

Transmisiile în vizibil și reflexiile în NIR pentru filmele de PbS preparate în acest mod sunt similare cu cele ale filmelor obținute prin depunere chimică din băi.

Filme de CdS

Pulverizarea termică utilizată la depunerea filmelor de CdS pe diferite suporturi precum și proprietățile lor au constituit obiectul multor studii [40, 50-66].

Autorii au obținut filme de CdS prin spray piroliză utilizând soluții apoase de $CdCl_2$ și tiouree în raport echimolar în prezența etersulfatului $C_{12\text{-}14}$ pe suport de sticlă încălzit la 450°C. Acestea prezintă o transmisie în VIS între 50-80% și o reflexie în NIR de 15-25%. Grosimea optimă a filmelor utilizate pentru controlul solar este de aproximativ 0,5 μm.

Autorii au făcut și experimentări privind realizarea filmelor mixte de Cu_xS - PbS, CdS-PbS, CdS -Cu_xS care pe de o parte prezintă nuanțe diferite de culori, iar pe de altă parte au proprietăți optice îmbunătățite. Aceste filme vor fi prezentate într-o altă lucrare.

Concluzii

Studiul filmelor subțiri a luat amploare în ultimii 25 de ani datorită multiplelor aplicații pe care acestea le au în cele mai variate domenii.

Filmele transparente cu diferite proprietăți privind reflexia și absorbția luminii solare, depuse pe sticlă constituie un domeniu de investigație deosebit de interesant, ținând cont de posibilitatea acestora de a realiza o micșorare a vizibilității concomitent cu o spectaculoasă atenuare a radiației solare infraroșii și nu în ultimul rând de estetica deosebită a acestora (nuanțe diferite de culoare în transmisie și în reflexie). Datorită acestor caracteristici, filmele subțiri prezentate în această lucrare depuse pe sticlă prin diferite metode (evaporare termică în vid, depunere chimică din vapori, depunere chimică din băi, spray piroliză etc.) montate la clădiri comerciale sau la autovehicule realizează o reducere a încălzirii excesive a acestora datorită radiațiilor solare în anotimpul cald, reducând astfel costurile necesare pentru răcire, care, după cum se cunoaște, sunt mai mari decât cele necesare încălzirii.

În afară de datele de literatură referitoare la problematica sus menționată lucrarea cuprinde realizările autorilor privitoare la obținerea și proprietățile unora din filmele prezentate.

Bibliografie

1. MATTOX, D.M., Optical Materials for Solar Energy Applications, Optica News / Summer, 1976
2. NAIR, P.K., NAIR, M.T.S., FERNANDEZ, A. și OCAMPO, M., J. Phys. D; Appl. Phys., **22**, 1989, p. 829
3. GREENBERG, Ch. B., J. Electrochem Soc., **140**, nr. 11, 1993, p. 3332
4. JOHN, S., SRINIVASSAN, K.N., SELVAM, M., AMERADHA, S. și RAJENDRAN, S., Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., **2255**, 1994, p. 384

5. MILLER, R.G., Brevet SUA 3, 457, 1969, p. 138
6. GREENBERG, Ch. B., J. Electrochem. Soc., **124**, 1977, p. 496
7. MILLER, R.G., Brevet SUA 3, 672, 939, 1972
8. MILLER, R.G. și CAVITT, L., Brevet SUA 3, 671, 291, 1972
9. MILLER, R.G., GREENBERG, Ch. B. și CRISSMAN, R.G., Brevet Germania Offen 2, 136, 348, 1972
10. SARONOV, E.I., BULATOV, N.K. și MOKNESHIN, C.G., Zh. Fiz. Khim., **11**, 1967, p. 782
11. MARCU, Gh., NAȘCU, C., MICLEA, V. și BRATU, I., Educație, economie, energie, II, 1982, p. 68
12. DONLEY, H.E. și CATHERS, W.P., Brevet SUA 4, 111, 150, 1978
13. GREENBERG, Ch. B., J. Electrochem. Soc., **132**, 1985, p. 1394
14. GREENBERG, Ch. B., Brevet SUA 4, 719, 127, 1988
15. SZCZYRBOWSKI, RÖGELS, S., KASTNER, A., DIETRICH, A. și HARTIG, K., Vakuum-Technik, **37**, 1988, p. 14
16. KUTRZ, S.R. și GORDON, R.G., Thin Solid Films, **140**, 1986, p. 277
17. FIX, R., GODRON, R.G. și HOFFMAN, D.M., Chem. Mater., **3**, 1991, p, 1138
18. NAIR, P.K., FERNANDEZ, A. și NAIR, M.T.S., Proc. SPIE, **1149**, 1989, p. 88
19. NAIR, M.T.S. și NAIR, P.K., Semicond. Sci. Technol., **4**, 1989, p. 191
20. NAIR, P.K., GARCIA, V.M., FERNANDEZ, A.M., RUIZ, H.S. și NAIR, M.T.S., J. Phys. D; Appl. Phys., **24**, 1991, p. 441
21. NAIR, P.K. și NAIR, M.T.S., J. Phys., D., Appl. Phys., **23**, 1990, p. 150
22. NAIR, P.K., OCAMPO, M., FERNANDEZ, A. și NAIR, M.T.S., Sol. Energy Mater., **20**, 1990, p. 235
23. NAIR, P.K. și NAIR, M.T.S., Semicond. Sci. Technol., **4**, 1988, p. 807
24. NAIR, M.T.S. și NAIR, P.K., Semicond. Sci. Technol., **5**, 1990, p. 1225
25. FERNANDEZ, A.M. și NAIR, P.K., Thin Solid Films, **204**, 1991, p. 459
26. NAIR, M.T.S., ALVAREZ-GARCIA, G., ESTRADA-GASCA, C.A. și NAIR, P.K., J. Electrochem. Soc., **140**, 1993, p. 212
27. NAIR, P.K., NAIR, M.T.S., PATHIRANA, H.M.K.K., ZINGARO, R.A. și MEYERS, E.A., J. Electrochem. Soc., **140**, 1993, p. 754
28. PRAMANIK, P., AKTER, M.A. și BASU, P.K., J. Mater. Sci. Lett., **6**, 1987, p. 1277
29. GADAVE, K.M. și LOKHANDE, C.D., Thin Solid FIlms, **229**, 1993, p. 1
30. GROZDANOV, I., BARLINGAY, C.K., DEY, S.K., RISTOV, M. și NAJDOSKI, M., Thin Solid Films, **250**, 1994, p. 67
31. VARKEY, A.J., Sol. Energy Mater., **19**, 1989, p. 415
32. UGAI, Ya, A., SEMENOV, V.N. și AVERBACH, E.M., Zh. Neorg. Khim., **26**, nr. 11, 1981, p. 272
33. HUANG, L., ZINGARO, R.A. MEYERS, E.A., NAIR, P.K. și NAIR, M.T.S., Phosphorus, Sulfur and SIlicon, **103**, 1995, p. 77
34. HUANG, L., ZINGARO, R.A., MEYERS, E.A., NAIR, P.K. și NAIR, M.T.S., Phosphorus, Sulfur and Silicon, **105**, 1995, p. 175
35. HU, H. și NAIR, P.K., Surf. Coat. Technol., **81**, 1996, p. 183
36. ALVAREZ, G. și ESTRADA, C.A., Renewable Energy, **6**, nr. 8, 1995, p. 1023
37. NAȘCU, C. și VOMIR, V., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 10, 1996, p. 934
38. NAȘCU, C. și VOMIR, V., Thin. Solid Films (în curs de publicare)
39. NAȘCU, C., POP, I. și IONESCU, V., Rev. Chim. (București), sub tipar
40. CHAMBERLIN, R.R. și SKARMAN, J.S., J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 1, 1996, p. 86
41. VEDEL, J., COWACHE, P. și DECRAONI, M., Rev. Phys. Appl., **15**, 1980, p. 1521
42. BURSUC, I., ZET, Gh., GHERGHEL, M., ROȘCA, I., GHERASIMESCU, E. și MIHAI, I., Bul. Inst. Polit. Iași, **29**, 1983, p. 79
43. SORIANO, L., LEON, M. și ARJONA, F., Sol. Energy Mater., **12**, 1985, 149
44. NAȘÇ, C., POP, I., IONESCU, V., INDREA, E. și BRATU, I., Mater. Lett. (în curs de publicare)
45. SEMENOV, V.N., Tezisy Dokl. Resp. Molodych Uch. Khim., **2**, 1977, p. 131
46. TYNSBERG, P. și NIRK, M., Tezisy Dokl. Resp. Molodych. Uch. Khim., **2**, 1977, p. 105
47. SEMENOV, V.N., AVERBACH, R.M. și UGAI, Ya. A., Zh. Prikl. Khim., **53**, 1980, p. 30
48. TYAGI, R.C., AGARWAL, S.K. și SETHI, V.C., Indian J. Pure Appl. Phys., **15**, 1977, p. 670
49. CALZADILLA, O., De MELO, O., FONT R., PUENTES, J., RODRIQUEZ, L., SERRA, A., ZAHALO, R. și BLANCO-PIETRO, J., Rev. Cubana Fis., 12, 1992, p. 152
50. UGAI, Ya. A., IATENKO, O.B., SEMENOV, V.N. și AVERBACH, E.M., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., **9**, nr. 11, 1973, p. 2055
51. UCHITA, M., NELSON, K., BATES, C., MOONEY, J. și RECKENWALD, J., Thin. Solid Films, **88**, nr. 3, 1982, p. 275
52. BELGACEM, S., SAUREI, J.M. și BOUGNET, J., Thin Solid FIlms, **92**, nr. 3, 1982, p. 199
53. FORNES, A., MOLINA, T. și PRADO, R. Rev. Cubana Fis., **3**, nr. 1, 1983, p. 139
54. RICHARDS, D., EL-KORASKY, A.M., STIRN, R.J. și KANILKAR, P.C., J. Vac. Sci. Technol. **A2**, 1984, p. 332
55. ESCASURA, L., GARCIA-COMARERO, E., ARJONA, F. și RUEDA, F., Sol. Cells, **11**, nr. 3, 1984, p. 211
56. KRUNKS, M., MELLIKOV, E. și SORK, E., Thin Solid Films, **145**, nr. 1, p. 105
57. ALBIN, D.S. și RISBUD, S.H., Thin Solid Films, **147**, nr. 2, 1987, p. 203
58. KOLHE, S., KULHARNI, S.K., NIGAVEKAR, A.S. și BHIDE, V.G., J. Mater. Sci., **22**, nr. 3, 1987, p. 1067
59. KOHLE, S., KULHARNI, S.K., TAKWALLE, M.G., MARATHE, B.R. și BHIDE, V.G., Sol. Energy. Mater., **15**, nr. 3, 1987, p. 189
60. SEMENOV, V.N. și KSNADAT, K., Zh. Prikl. Khim., **63**, nr. 1, 1990, p. 31
61. LO SAVIO, M. și OLIVIERI, M.E., Appl. Phys. **A50**, nr. 1, 1990, p. 17
62. BROWN, B.J. și BATES, C.W., Thin Solid Films, **188**, nr. 2, 1990, p. 301
63. VALYOMANA, A.G., MATHEW, S., VIJAYAKUMAR, K.P. și PARUSHTHAMAN, C., Bull. Mater. Sci., **16**, nr. 1, 1993, p. 55
64. CHUNG, G.Y., KIM, H.D., AHN, B.T. și BIN, IM, H., Thin Solid Films, **232**, nr. 1, 1993, p. 28
65. KHALID, M.A. și JASSEM, H.A., Acta Phys. Hung., **73**, nr. 1, 1993, p. 29
66. MATHEW, S. și VIJAYAKUMAR, K.P., Bull. Mater. Sci., **17**, nr. 3, 1994, p. 235

Intrat în redacție: 19 XII 1997

IRINA TARSICHE
ELENA HOPÂRTEAN
DORINA REGHINI

Senzor potențiometric CO_2-sensibil

C.Z.: 537.742.6

The CO_2 sensitive potentiometric gas sensors with CO_2 permeable membrane are of great interest in medicine, in the control of CO_2 content of blood or tissues. The functional characteristics of the sensors depend on: the nature and permeability of the membrane; the concentration of the specific internal filling solution; the measurement methodology. The paper presents the results obtained in establishing the optimum parameters for the good functioning of a homemade potentiometric CO_2 sensitive gas sensors, with PTFE as CO_2 premeable membrane. The electrodic function and the functional characteristics of the sensor are also presented.

Senzorii potențiometrici CO_2-sensibili, cu membrană CO_2-permeabilă sunt utilizați în special în domeniul medical pentru determinarea conținutului de dioxid de carbon al unor fluide biologice [1-4], dar și în controlul conținutului de dioxid de carbon al unor produse alimentare [5].

Principial, senzorii potențiometrici CO_2 sensibili de acest tip combină caracteristicile funcționale ale unui electrod intern indicator (de regulă de *p*H) cu proprietățile permselective ale unor membrane polimerice permeabile la CO_2.

Răspunsul lor este de tip nernstian fiind dependent de concentrația gazului generat din proba de analizat. Acesta difuzează prin membrana gaz-permeabilă într-un film de electrolit specific delimitat între suprafața sensibilă a electrodului indicator și membrană. În urma difuziei gazului se modifică *p*H-ul filmului de electrolit specific și, în funcție de acesta, se modifică potențialul electrodului indicator intern.

Caracteristicile funcționale (domeniul de răspuns liniar, sensibilitatea și timpul de răspuns) ale senzorilor gaz-sensibili sunt dependente de mai mulți factori: caracteristicile de răspuns ale electrodului indicator intern; caracteristicile fizice ale membranei gaz-permeabile: grosime, porozitate, coeficient de difuzie al gazului; compoziția și concentrația electrolitului intern specific, grosimea și geometria filmului de electrolit specific, generarea cantitativă a gazului din probe și sensul de variație a concentrației probei (respectiv sensul de efectuare a măsurării).

Lucrarea prezintă rezultatele obținute privind stabilirea parametrilor optimi de funcționare ai unui senzor potențiometric CO_2-sensibil de fabricație proprie, funcția electrodică și caracteristicile sale funcționale.

Partea experimentală

Aparatură și accesori

a) pH-metru digital, *p*H-100, precizie 1 mV;

b) Senzor potențiometric CO_2-sensibil realizat dintr-un electrod de *p*H, de tip combinat, având membrana H^+ - sensibilă plană și un corp exterior a cărui construcție permite fixarea membranei CO_2

Chim. IRINA TARSICHE, dr. chim. ELENA HOPÂRTEAN și ing. DORINA REGHINI, Institutul de Chimie "Raluca Ripan", Cluj-Napoca

permeabile, asigură rezerva de electrolit intern specific iar prin modul de asamblare, realizarea filmului de electrolit între suprafața H^+ - sensibilă a electrodului de *p*H și membrana CO_2 permeabilă.

În privința permeabilității la CO_2, au fost testate următoarele membrane polimerice: polisulfonă (grosime 0,150 mm), copolimer polietilenă-polistiren (grosime 0,120 mm), polietilenă (grosime 0,100 mm), Nylon 66 (grosime 0,125 mm) și teflon (grosime 0,075 mm).

Pentru controlul grosimii filmului de electrolit specific au fost utilizați ca distanțieri: o rețea de nylon (grosime 0,110 mm, 10 ochiuri/cm^2) și un filtru celulozic (grosime 0,060 mm).

c) agitator magnetic;

d) ultratermostat, cu termometru de precizie 0,1°C.

Soluții

a) Din $KHCO_3$ p.a., s-a preparat o soluție stoc având concentrația de 1 M, din care, prin diluții succesive, s-au preparat soluțiile de verificare având concentrațiile cuprinse în domeniul 10^{-5} - 10^{-1} M.

b) Soluție volumetrică de HCl 1N.

Mod de lucru

Generarea CO_2 s-a realizat din câte 20 mL din fiecare soluție de verificare, cărora li s-a adăugat 0,5 și 1 mL HCl 1N, cu agitare lentă.

S-au efectuat trei tipuri de măsurări: numai într-un sens, de la concentrații mici la concentrații mari (măsurări de tip a), de la concentrații mari la concentrații mici (măsurări de tip *b*) și în ambele sensuri alternativ (măsuri de tip *c*). După efectuarea unui set de măsurări de tip *a* sau *b*, senzoul s-a condiționat prin spălare în apă distilată timp de 7 min (timp de revenire), cu agitare lentă.

Toate determinările s-au efectuat la 25°C.

Rezultate și discuții

Selectarea membranei CO_2 permeabile

Răspunsul senzorului în domeniul de concentrații studiat a arătat că membranele din polisulfonă, copolimer polietilenă-polistiren și polietilenă nu sunt permeabile la CO_2. În cazul utilizării membranelor Nylon 66 și teflon sensibilitatea senzorului a fost de respectiv 52 $\Delta mV/\Delta pC$ și 54 mV/pC. Diferențele în morfologia și grosimea celor două tipuri de membrane, determină viteze diferite de difuzie ale gazului în filmul de electrolit specific și s-au reflectat în timpi de răspuns și timpi de revenire diferiți. Astfel în cazul utilizării membranei din Nylon 66 timpul de răpuns a fost de 10 min, iar cel de revenire de 25 min pe când în cazul utilizării membranei de teflon timpul de răspuns a fost de 2 min, iar cel de revenire de 7 min.

În consecință în măsurările ulterioare a fost utilizată ca membrană CO_2 permeabilă cea din teflon.

Stabilirea concentrației optime a electrolitului intern specific, a cantității de HCl 1N necesare pentru generarea CO_2 și a modului de control a grosimii filmului de electrolit specific

Rezultatele experimentale sunt prezentate în figura 1

Concentrația optimă a electrolitului intern specific, aceea pentru care domeniul de răspuns liniar al senzorului este cel mai extins, este 10^{-3} M $KHCO_3$. Domeniul de răspuns liniar al senzorului este $3x10^{-5}$ - $5x10^{-2}$ M.

Cantitatea optimă de HCl 1N pentru generarea CO_2 este 1 mL (curbele *b*). Utilizarea unei cantități mai mari de HCl 1N nu a condus la extinderea domeniului de răspuns din cauză că la suprafața senzorului s-a format un strat de bule de CO_2 care a împiedicat difuzia gazului generat din probă prin membrana gaz permeabilă.

Rezultatele experimentale prezentate în figura 1 au fost obținute fără utilizarea unui distanțier. Plasarea oricăruia dintre distanțieri între suprafața sensibilă a electrodului indicator intern și membrana din teflon a condus la creșterea timpilor de răspuns și revenire ai senzorului, motiv pentru care s-a optat pentru îndepărtarea lor.

Având în vedere rezultatele obținute, în toate determinările ulterioare s-a utilizat: ca eletrolit intern specific soluția de $KHCO_3$ 10^{-3}M, pentru generarea CO_2 câte 1 mL de HCl 1M iar filmul de electrolit specific s-a realizat prin ușoara presare a suprafeței H^+ - sensibile a eletrodului indicator intern pe membrana din teflon (fără folosirea distanțierelor).

Stabilirea sensului de efectuare a măsurărilor și influența acestuia asupra răspunsului senzorului

Rezultatele celor trei tipuri de măsurări efectuate sunt prezentate în figura 2.

Domeniul de răspuns liniar cel mai extins s-a obținut în cazul efectuării măsurărilor de tip a): $3x10^{-5}$ - $5x10^{-2}$ M, comparativ cu măsurările de tip b) și c) când domeniul de răspuns liniar se îngustează: 10^{-4} - $5x10^{-2}$ M.

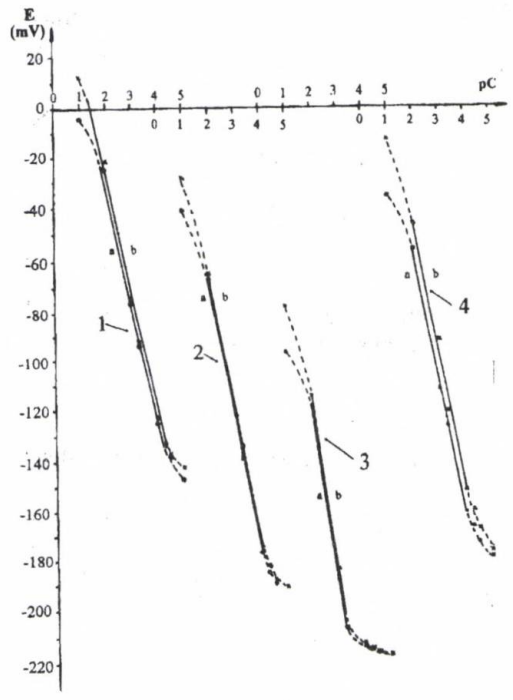


Fig. 1. Influența concentrației electrolitului intern specific și a cantității de HCl 1M utilizate pentru generarea gazului asupra domeniului de răspuns al senzorului CO_2 sensibil. Electrolit intern: 1-$KHCO_3$ 10^{-3} M; 2-$KHCO_3$ 10^{-2} M; 3-$KHCO_3$ 10^{-1} M; 4-$KHCO_3$ 10^{-4} M. Cantitatea HCl 1N utilizată: a-0,5 mL; b - 1 mL

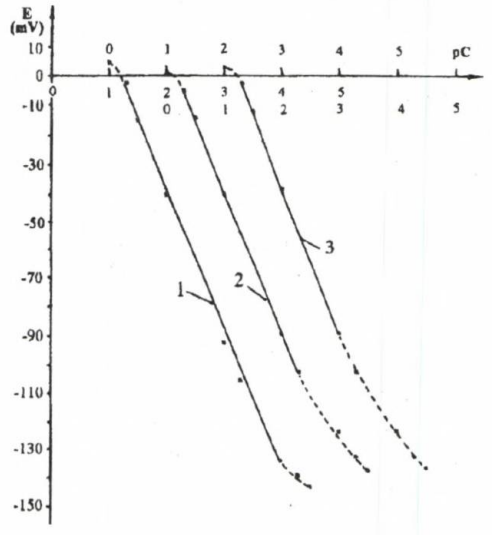


Fig. 2. Influența sensului efectuării asupra domeniului de răspuns al senzorului: 1-măsurări de tip *a*; 2-măsurări de tip *b*; 3-măsurari de tip *c*

Comportamentul senzorului se explică prin faptul că vitezele de difuzie ale gazului din și în filmul de electrolit specific sunt diferite. Când se efectuează măsurări de tip b) și c), pe domeniu larg de concentrații (întregul domeniu de concentrații studiat), filmul de electrolit rămâne încărcat cu gaz din proba măsurată anterior (de concentrație mai mare) ceea ce face ca modificarea *p*H-ului său în urma difuziei CO_2 din proba următoare (de concentrație mai mică) să nu mai fie semnificativă. Efectul este mai pronunțat când concentrația probei variază de la 10^{-4} M la 10^{-5} M.

Măsurări de tip c) au fost efectuate și pe domenii mai înguste de concentrație. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 1.

Comparând valorile de potențial obținute se poate remarca faptul că atât sensibilitatea cât și reproductibilitatea senzorului nu sunt afectate de sensul efectuării măsurării.

Se poate concluziona că pentru măsurări pe domeniu larg de concentrație (3-4 decade) sunt recomandabile măsurările de tip a) iar pe domenii înguste de concentrație (până la două decade) măsurările pot fi de orice tip.

Tabelul 1

REZULTATE EXPERIMENTALE OBȚINUTE ÎN CAZUL MĂSURĂTORILOR DE TIP *c*) EFECTUATE PE DOMENII ÎNGUSTE DE CONCENTRAȚIE

CO_2 concentrații mici, [M]	E, mV, (1) ↓ (2)↑ (1)↓ (2)↑	CO_2 concentrații mari, [M]	E, mV, (1) ↓ (2)↑ (1)↓ (2)↑
$5x10^{-5}$	-139 -137 -138 -139	10^{-3}	-91 -91 -92 -90
10^{-4}	-133 -131 -131 -132	10^{-2}	-40 -39 -40 -38
$5x10^{-4}$	-104 -103 -103 -104	$3x10^{-2}$	-13 -12 -13 -12
10^{-3}	-89 -88 -88 -89	$5x10^{-2}$	-3 -2 -2 -2

Notă: (1) - măsurare în sensul creșterii concentrației; (2) - măsurare în sensul descreșterii concentrației

Tabelul 2

CARACTERISTICI FUNCȚIONALE ALE SENZORULUI POTENȚIOMETRIC CO_2 SENSIBIL DE FABRICAȚIE PROPRIE

Caracteristică funcțională	
Domeniu liniar de răspuns liniar, [M]	$3x10^{-5}$ - $5x10^{-3}$
Sensibilitate, $\Delta E / \Delta pC$	54
Timp de răspuns, min	2
Timp de revenire, min	7
Reproductibilitate, mV	1-2

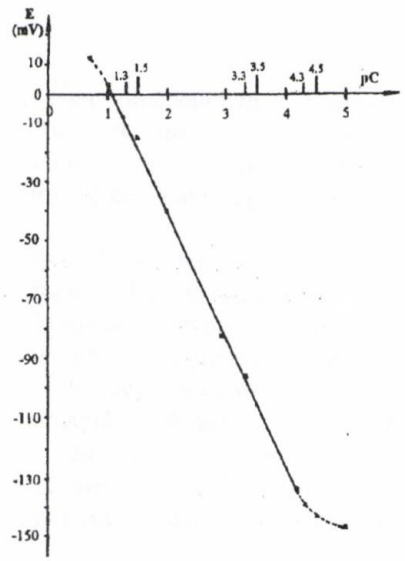


Fig. 3. Funcția electrodică a senzorului CO_2 sensibil

Funcția electrodică

Determinările efectuate au permis stabilirea parametrilor optimi de funcționare ai senzorului potențiometric CO_2 sensibil. În aceste condiții s-a stabilit domeniul liniar de răspuns al senzorului. Funcția electrodică este reprezentată în figura 3.

Caracteristicile funcționale ale senzorului sunt rezumate în tabelul 2.

Concluzii

Determinările experimentale au permis stabilirea parametrilor optimi în cadrul cărora senzorul potențiometric CO_2 sensibil de fabricație proprie prezintă domeniu larg de răspuns liniar, timp de răspuns scurt și o bună reproductibilitate. Caracteristicile funcționale ale senzorului sunt comparabile cu ale senzorilor de același tip produși de firme străine. Senzorul se pretează la miniaturizare. Toate acestea pot permite utilizarea sa atât în domeniu medical, cât și industrial.

Bibliografie

1. SERINGHAUS, J.W. și BRADLEY, A.F., J. Appl. Physiol., **13**, 1920, p. 515
2. BERAN, A.V., SHIGEZAWA, G.Y., YEUNG, H.N. și HUXTABLE, R.F., Acta Anesthesiol. Scand. Suppl., **68**, 1978, p. 35
3. COLLISON, M.E., AEBLI, G.V. și MEYERHOFF, M.E., Anal. Chem., **61**, nr. 21, 1989, p. 2365
4. RAO, X.H. și MA, Y.L., Anal. Biochem., **212**, nr. 1, 1993, p. 43
5. LONVAUD-FUNEL, A. și RIBERAU-GAYON, P., Connais. Vigne Vin, **10**, nr. 4, p. 391

Intrat în redacție: 26.02.1998

RODICA MARIANA ION
CRISTINA MANDRAVEL

Conversia fotochimică a energiei solare prin reacția de fotooxidare a hidrocarburilor nesaturate

Analiza spectrală a hidroperoxizilor organici obținuți ca produși de reacție

C.Z.: 541.141

The dye-sensitized non-saturated hydrocarbons photooxidation reaction ("ena" reaction) is playing an important part in the solar energy photochemical conversion, either because useful chemicals are obtained, or because a free of charge, non-polluting, endless energy source is used, i.e. the solar energy.

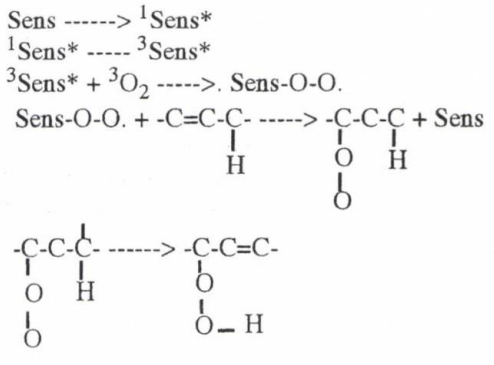
Considering the difficulties encountered an hydroperoxides analysis, difficulties caused by a strong thermal and photochemcal instability, this paper is meant at completing the analytical-methods range for these compunds, by using UV adsorption spectrophotometry and IR spectroscopy.

The methods allow the hydroperoxides qualitative and quantitative identification, an example to this end being the hydroperoxides resulting from the isoamilenes photooxidation reaction. The paper is also studying the association processes taking place between hydroperoxides only, or between hydroperoxides and the alcohols resulted from the reaction.

Oxidările fotosensibilizate cu coloranți ale olefinelor, ce conduc la hidroperoxizi alilici, au fost intens studiate în literatura de specialitate [1].

Pentru această reacție s-au propus două mecanisme:

- primul mecanism propus de Schonberg [2] care consideră oxidarea mono-olefinelor prin intermediul unei specii aduct-diradicalice (Sens-O-O.) ca în schema de mai jos.



- al doilea mecanism propus de Kautski [3] Kopecky [4] și Foote, [5,6] au sugerat ca starea metastabilă $^1\Delta_g$ a moleculei de oxigen este intermediarul reactiv implicat în oxidările fotosensibilizate.

Dr. chim. RODICA-MARIANA ION, S.C. Zecasin S.A. București și prof. dr. CRISTINA MANDRAVEL, Universitatea București, Facultatea de Chimie

Sens ------> ^{1}Sens*

^{1}Sens* -----^{3}Sens*

^{3}Sens* + $^3O_2$ ------> Sens + $^1O_2$

$^1O_2$ + A -----> AO_2 (hidroperoxid)

Prin oxidarea 2-metil-2-butenei în fază gazoasă sau în fază lichidă sub acțiunea radiațiilor luminoase și în prezența unor fotosensibilizatori de tip coloranți se obțin doi hidroperoxizi, oxidarea având loc în poziția alilică [7].

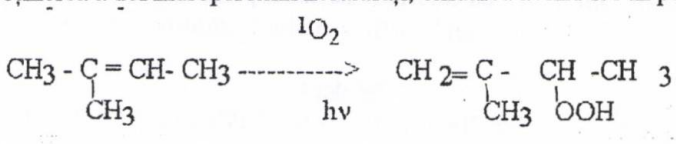
Reacțiile de fotooxidare descrise au ca intermediar oxigenul singlet format prin transferul energiei luminoase de la fotosensibilizator la oxigen [8]. Drept fotosensibilizatori se pot utiliza coloranți organici ca roz bengal, eozina sau albastrul de metil [9,10], sau, cu și o mai bună eficiență, porfirinele [11-15]. Gama de sensibilizatori utilizați este destul de variată, printre cei mai des menționați de literatură fiind coloranții porfirinici [7-10].

Fotooxidarea diferitelor olefine printre care și a 2-metil-2-butenei în prezența unor tetra-aril-porfirine (aril=fenil; 2,4 diclorfenil; 1-naftil; 3,4 diclorfenil; 2-fenil 4 metoxi fenil; 4-metilfenil și 2-tionil), are loc cu viteză de câteva sute de ori mai mare decât în cazul altor fotosensibilizatori (metil violet, eozina, fluoresceina), cea mai mare viteză de oxidare obținându-se folosind tetra-2-tionilporfirina (584 ori mai mare decât în cazul metilvioletului [6]).

Oxidarea 2-metil-2-butenei cu oxigen în prezența tetrafenilporfirinatului de fier (III) duce la 20% hidroperoxizi împreună cu circa 30% alcooli și cetone nesaturate, 11% acetaldehidă și 20% acetonă [17]. Totodată s-a constatat că utilizarea de complecși ai metalelor divalente ai tetranaftilporfirinei (TNP), conduce la eficiențe mult mai bune decât cei din clasa tetrafenilporfirinei (TPP) [18], în cadrul aceleeiași clase complecșii metalici cu Mg, Zn, Cd și Pb [19] sunt mai buni generatori de oxigen singlet.

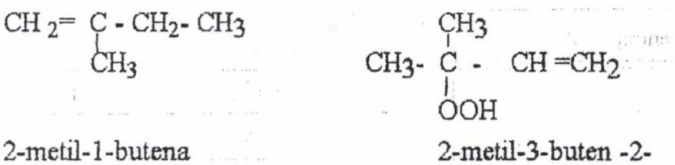
Fooxidările sensibilizate decurg selectiv și stereospecific, aceasta oferind acestui tip de reacție aplicații interesante [11-15]. Principalii produși de reacție rezultați din fotooxidările sensibilizate sunt hidroperoxizii, greu de decelat cantitativ, datorită puternicei lor instabilități termice și fotochimice, dar și datorită asocierilor cu alcoolii nesaturați ce apar ca produși secundari [16].

În această lucrare se studiază oxidarea izoamilenelor (2-metil-2-butena 85% + 2-metil-1-butena 15%) în fază lichidă sub acțiunea radiațiilor luminoase și în prezența unor fotosensibilizatori adecvați din clasa porfirinelor cu obținerea a doi hidroperoxizi nesaturați, oxidarea având loc în poziția alilică [16-19]:



2-metil-2-butena — 2-metil-1-buten-3-hidroperoxid

(hidroperoxid de secundar-amil-HPSA)



2-metil-1-butena — 2-metil-3-buten -2-hidroperoxid

(hidroperoxid de tert-amil-HPTA)

Deoarece metoda iodometrică [20] utilizată în analiza hidroperoxizilor rezultați din reacția de fotooxidare a izoamilenelor prezintă interferențe [21], a apărut ca necesară utilizarea și a altor metode de identificare a hidroperoxizilor [22-24].

În această lucrare se propune abordarea tehnicii spectrale ultraviolet în analiza calitativă a hidroperoxidului de *terț*-amil separat din amestecul de reacție și decelarea proceselor de asociere ce apar la acest hidroperoxid.

În acest studiu s-a utilizat hidroperoxidul de terț-amil (HPTA) de concentrație 10^{-4} M separat și purificat din amestecul de produși de reacție rezultat din reacția de fotooxidare a izoamilenelor.

Se mai propune și abordarea tehnicii spectroscopice IR în analiza calitativă și cantitativă a

hidroperoxidului de *terț*-amil și decelarea proceselor de asociere ce apar între acești hidroperoxizi și alcoolii nesaturați ce apar ca produși secundari.

Partea experimentală

Materiale utilizate

În aceste studii s-a utilizat hidroperoxidul de *terț*-amil de concentrație 10^{-4} M rezultat din reacția de fotooxidare a izoamilenelor (85% 2-metil-2-butena + 15% 2-metil-1-butena).

Purificarea hidroperoxizilor rezultați s-a bazat pe proprietatea acestora de a forma săruri de sodiu (prin tratare cu NaOH) din care prin titrare cu acid clorhidric diluat se obține produsul pur. Masa de reacție a fost supusă unor spălări repetate cu acetonă.

În vederea studiului referitor la asociațiile moleculare ale hidroperoxizilor de *terț*-amil, s-au înregistrat spectrele de absorbție în UV ale acestui hidroperoxid în doi solvenți: heptan și alcool etilic.

Alegerea acestor solvenți a fost determinată de transparența lor în domeniul UV al spectrului, pe de o parte și de capacitatea lor de a forma legături de hidrogen [20].

Aparatura necesară

Spectrele de absorbție au fost înregistrate cu un aparat Specord UV-Vis cu dublu fascicol dotat cu microprocesor și computer pentru prelucrarea adecvată a datelor experimentale obținute.

Pentru experimente s-au utilizat cuve de 2 cm din cuarț.

Spectrele de absorbție IR au fost înregistrate cu un aparat Specord IR M-80, Carl Zeiss Jena cu dublu fascicol cu comandă asistată pe calculator și posibilități de prelucrare adecvată a datelor experimentale obținute.

Pentru experimente s-au utilizat cuve de NaCl cu grosime fixă.

Rezultate și discuții

Pentru a demonstra asocierea hidroperoxidului de *terț*-amil, este necesară în prima instanță studiul spectroscopic al acestora în solvenți adecvați.

În tabelul 1 sunt prezentate maximele de absorbție ale HPTA în heptan și etanol.

Între cei doi solvenți se observă o diferență în poziția maximului de absorbție a HPTA. Prin diluții ale soluției 10^{-2}M până la concentrația 10^{-4}M în ambii solvenți se observă scăderea primei benzi și apariția unui nou maxim situat către lungimi de undă mai mari (fig. 1).

În heptan, acest maxim crește cu diluția până la dispariția maximului de la 215 nm, după care diluția acționează respectându-se legea Lambert-Beer. Valorile absorbantelor sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE SPECTRALE ALE HIDROPEROXIDULUI DE *TERȚ*-AMIL

Solvent	λ_{max}, nm	ε, $M^{-1}.\ cm^{-1}$
heptan	216	58
alcool etilic	214	42

Tabelul 2

VARIAȚIA ABSORBANȚEI HPTA CU CONCENTRAȚIA (SOLVENT-HEPTAN)

Concentrația, M	A_{216}	A_{278}
$1x10^{-2}$	1,12	0,10
$1x10^{-3}$	0,15	0,12
$5x10^{-4}$	0,08	0,78
$2,5x10^{-4}$	0,06	0,94
$2x10^{-4}$	0,05	0,90
$1,75x10^{-4}$	0,04	0,86
$1,5x10^{-4}$	0,02	0,67
$1,25x10^{-4}$	0,00	0,44

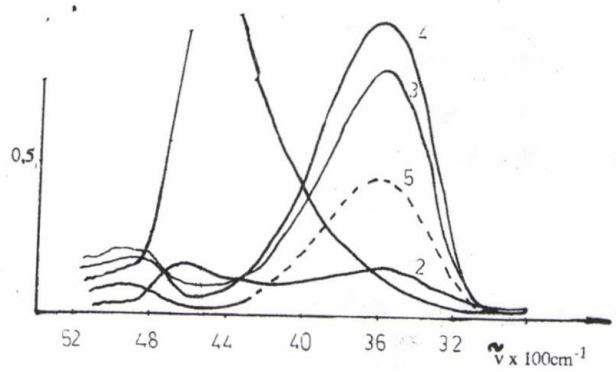


Fig. 1. Spectrul UV al HPTA în heptan: 1. $c=10^{-2}M$; 2. $c=10^{-3}M$; 3. $c=5x10^{-4}M$; 4. $c=2,5x10^{-4}M$; 5. $c=1,25x10^{-4}M$

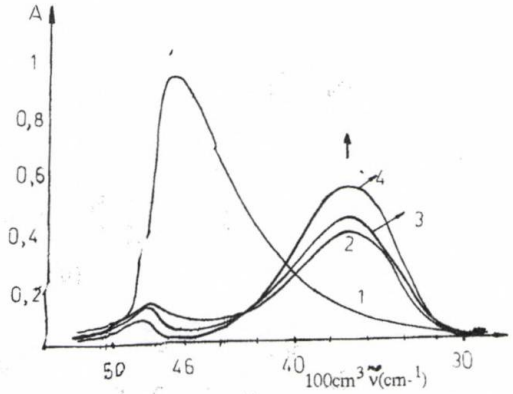


Fig. 2. Spectrul UV al HPTA în alcool etilic: 1. $c=10^{-2}M$; 2. $c=10^{-3}M$; 3. $c=5x10^{-4}M$; 4. $c=5x10^{-5}M$

Tabelul 3

VARIAȚIA ABSORBANTELOR HPTA CU CONCENTRAȚIA (SOVENT-ALCOOL ETILIC)

Concentrația, M	A_{214}	A_{270}
$1x10^{-2}$	0,84	0,11
$1x10^{-3}$	0,10	0,38
$5x10^{-4}$	0,05	0,43
$5x10^{-5}$	0,00	0,54

Același comportament se manifestă și în alcool etilic, valorile absorbantelor fiind prezentate în tabelul 3 și figura 2.

Deosebirea dintre cei doi solvenți se observă prin deplasarea hipsocromă a celui de-al doilea maxim de absorbție.

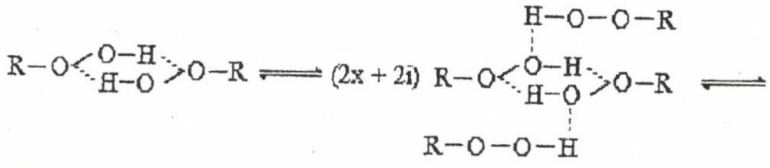
Datele obținute arată clar existența unui echilibru între cele două forme. La concentrații mai mari de $10^{-2}M$ există specia ce absoarbe la lungimi de undă mai mici (A) și la concentrații de $10^{-4}M$ specia care absorbe la 270 nm (B).

În baza acestor constatări se poate considera că specia A reprezintă un asociat al hidroperoxidului de *terț*-amil, iar forma (B) este forma monomeră (B). În cazul HPTA neasociat, banda are un caracter n-π*, fapt care se dovedește prin deplasarea ei hipsocromă și scăderea în intensitate odată cu creșterea polarității solventului. Acest fapt reiese din compararea valorilor absorbantei la lungimi de undă corespunzătoare acestei benzi, la concentrații egale în cei doi solvenți. Cunoscându-se valorile coeficienților molari de absorbție pentru acest hidroperoxid, cu ajutorul absorbantelor extrase din spectrul de absorbție în UV, și în baza legii Lambert-Beer, se pot aprecia valorile concentrațiilor de hidroperoxid obținute pe parcursul procesului de fotooxidare (tabelul 5).

Este bine-cunoscut că procesul de asociere al hidroperoxizilor are loc prin intermediul legăturilor de hidrogen și implică formarea în primă instanță a unor dimeri ciclici urmată de apariția dimerilor liniari [25].

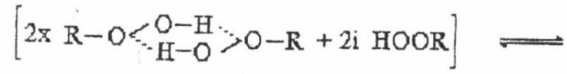
Legătura de hidrogen în hidroperoxizi, este cea mai puternică din punct de vedere energetic dintre combinațiile hidroxilice (alcooli, fenoli, acizi).

Schema dimerizării hidroperoxizilor hidrocarburilor în solvent inert, este următoarea [25]:

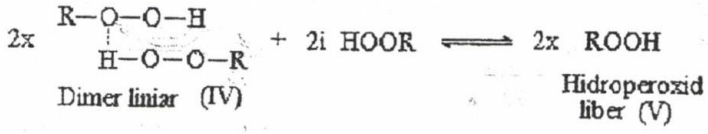


Dimer ciclic (I)

Dimer ciclic cu asociere ulterioara liniara (II)

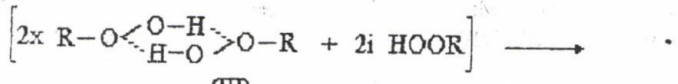


(III)

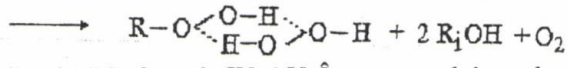


Dimer liniar (IV)

Hidroperoxid liber (V)



(III)



Dimerul ciclic disociază în formele IV și V. În acest mod, în molecula de hidroperoxid, care apare ca donor în forma IV, cea mai tare legătură O-O este slăbită pe seama legăturii de hidrogen intermoleculară. Ultima duce la schimbarea numai a unei molecule de hidroperoxid în forma IV.

Conform schemei , disocierea moleculară a hidroperoxidului se face cu formarea radicalilor liberi. În hidroperoxidul asociat moleculele se pot afla într-o apropiere nemijlocită, datorită interacției polare.

În determinările de structură a hidroperoxizilor s-a utilizat și spectroscopia IR care a completat gama de rezultate pentru compușii hidroperoxidici [26-28].

În urma studiilor IR efectuate asupra mai multor tipuri de hidroperoxizi s-a stabilit drept caracteristic următorul set de frecvențe:

1. Vibrația de deformare C-O-H la 840 cm^{-1};
2. Vibrația de valență O-O la 880 cm^{-1};
3. Vibrația de valență C-O la 1150 cm^{-1};
4. Vibrația de deformare O-H la 1300 cm^{-1};
5. Vibrația de valență O-H la 3450 cm^{-1}.

Întrucât asocierea hidroperoxizilor se face prin intermediul legăturilor de hidrogen frecvențele cele mai afectate de acest proce sunt cele de valență ale legăturii O-H care scad în intensitate în urma asocierii. Vibrația de întindere a legăturii O-H din domeniul 3300-3600 cm^{-1} este puternic influențată de procesele de asociere [29], cele de la 3560 cm^{-1} fiind atribuite hidroperoxidului liber, iar cele de la 3400 cm^{-1} celui asociat.

Pe baza datelor termodinamice asocierea hidroperoxizilor (HP) cu alcoolii (ROH) poate fi reprezentată prin următoarea serie a tăriilor legăturilor de hidrogen responsabile de această asociere:

$$HP\text{-}ROH=HP\text{-}HP < ROH\text{-}HP < ROH\text{-}ROH$$

Hidroperoxidul de terț-amil rezultat în urma reacției de fotooxidare a izoamilenelor a fost analizat prin spectroscopie IR în soluție de tetraclorură de carbon (fig. 3,4), în domeniul 2000-700 cm^{-1} putându-se identifica principalele benzi IR caracteristice hidroperoxizilor (835, 875, 1197 și 1365 cm^{-1}). Spectrul IR obținut în acest domeniu arată că hidroperoxidul se află în stare pură, dar total asociat maximul caracteristic grupării OH neasociate (3610 cm^{-1}) nefiind pus în evidență ci numai frecvența caracteristică grupării O-H asociate (3470 cm^{-1}). Totodată se poate observa că pe măsură ce crește concentrația de hidroperoxid în CCl_4, raportul de intensități ale celor două benzi (OH neasociat și OH asociat) se modifică în favoarea formei asociate (tabelul 5).

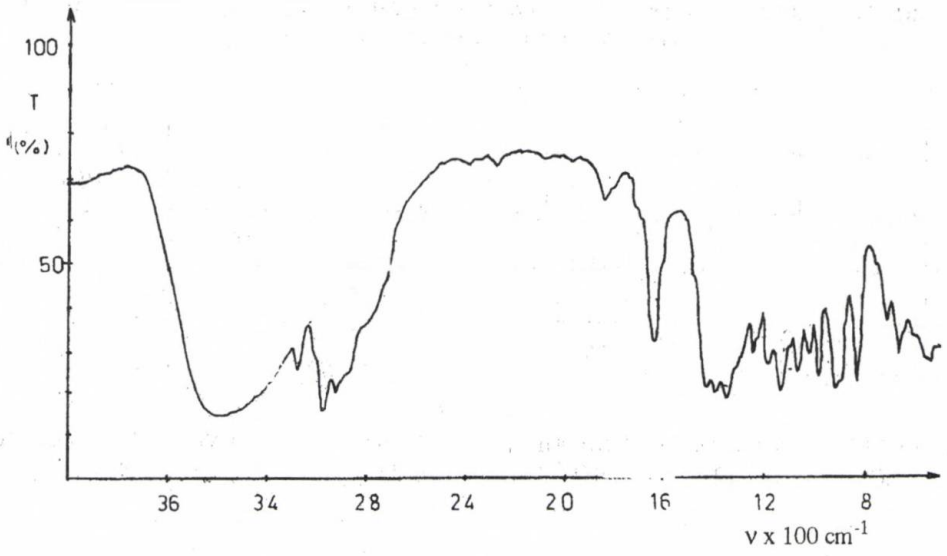


Fig. 3. Spectrul de absorbție IR al HPTA pe domeniul 4000-400 cm^{-1}

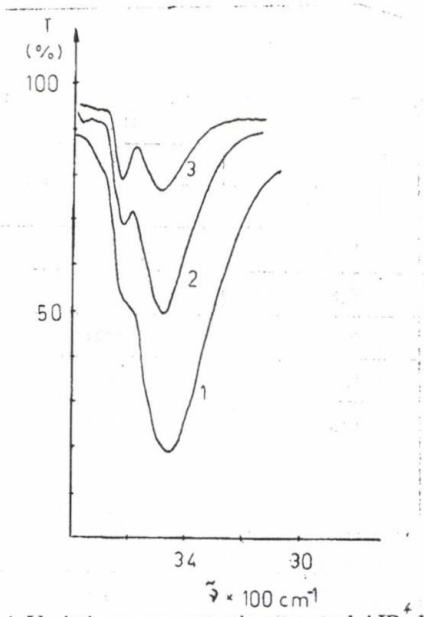


Fig. 4. Variația cu concentrație a spectrului IR al HPTA în CCl_4: 1. c=1M; 2. 0,5M; 3. c=0,25M

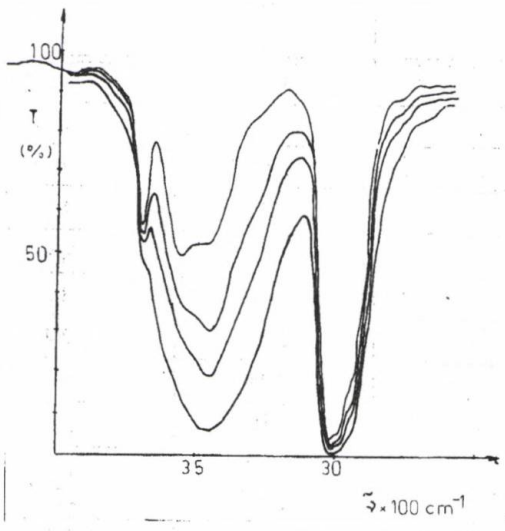


Fig. 5. Variația spectrului IR al ATA în CCl_4: (c=0,3M) cu adaos de HPTA

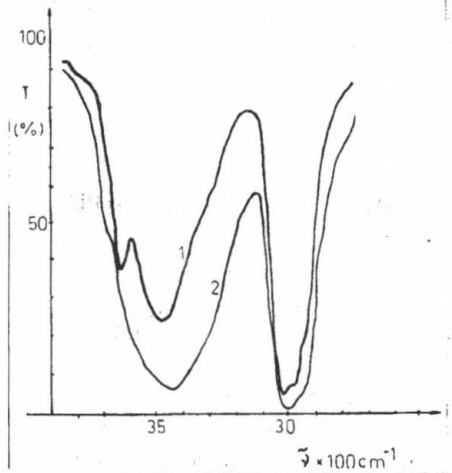


Fig. 6. Variația spectrului IR al HPTA în CCl_4: (c=0,3M) cu adaos de ATA: c_{HPTA}=0,25 M; c_{ATA}=0,06 M; c_{HPTA}=0,25 M; c_{ATA}=0,3 M

Tabelul 4

VARIAȚIA RAPORTULUI DE INTENSITATE A BENZILOR O-H LIBER ȘI O-H ASOCIAT ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA HP

C, M	I_o	O-H liber		O-H asociat			(O-H) asociat / (OH) liber
		I	log I_o/I	I_o	I	log I_o/I	
0,25	70	79	0,056	87	76	0,059	1,05
0,50	78	68	0.059	74	50	0,170	2,88
1,00	58	51	0,056	60	20	0,477	8,562

Tabelul 5

ANALIZA COMPLEXĂ A HIDROPEROXIDULUI DE TERȚ-AMIL, REZULTAT DIN FOTOOXIDAREA IZOAMILENELOR ÎN PREZENȚĂ DE TPP ȘI RADIAȚIEI LUMINOASE SOLARĂ

Timp de reacție, h	iodometrie, [30]	Concentrație de hidroperoxid, % Metoda de analiză		
		polarografie, [30]	spectroscopie UV	IR
0	0,16	0,17	0,16	0,145
1	1,56	1,54	1,566	1,500
2	2,78	2,78	2,777	2,70
3	4,3	4,34	4,333	4,27
4	6,67	6,667	6,87	6,80
5	8,00	8,09	8,10	8,00
6	12,45	12,445	12,40	12,0
7	15,78	16,00	15,88	15,8
8	8,04	18,05	18,03	18,2
9	19,56	19,56	19,56	19,0
10	21,22	21,43	21,23	21,1
11	22,34	22,34	22,308	22,3
12	23,00	23,00	23,00	23,0

Pentru calcularea valorii constantei de asociere a HPTA fie cu sine însăși fie cu alcoolul *terț*-amilic (ATA) s-a utilizat metoda Jablonski [25] pornind de la presupunerea că în soluție se formează complecși moleculari 1:1.

Relația utilizată este:

$$K = (1-D/D_o) / \{(D/D_o[C_a-C_h(1-D/D_o)]\}$$

unde:

D și D_o sunt densitățile optice ale grupării OH libere înainte și după asociere;

C_h - concentrația HPTA;

C_a - concentrația ATA = $1,2x10^{-3}$ mol//L.

Valoarea constantei de asociere a HPTA este destul de mică (0,078 $1.mol^{-1}$) de aceea s-a urmărit calcularea valorii constantei de asociere HPTA-ATA în două moduri:

- prin titrarea ATA $1,2x10^{-3}$ mol/L cu HPTA 0,25 mol/L; se poate constata că prin creșterea concentrației de HPTA banda OH liber din ATA înregistrează o scădere în favoarea benzii OH asociat (fig. 5).

Banda OH dispare complet la o concentrație de HPTA de 0,25 mol/L în ATA;

- prin titrarea HPTA 0,25 mol/L cu ATA 0,06 mol/L, (fig. 6). Asocierea ATA cu HPTA determină dispariția benzii OH liber din ATA de la 3700 cm^{-1}, dar prezența HPTA în exces determină evidențierea benzii OH liber din HPTA la 3610 cm^{-1}.

După calcularea variației raportului de intensități între banda OH liber și asociat, la adăugarea de HPTA în ATA s-a calculat constanta de asociere dintre aceste două componente ca fiind 3,65 L/mol.

Cunoscând valorile constantelor de asociere ale celor două componente, pentru diferite intensități ale benzilor OH liber și asociat din spectrele IR se pot calcula rapoartele acestor benzi putându-se ulterior aprecia valoarea concentrației de HPTA rezultat pe parcursul procesului de fotooxidare.

În scopul verificării veridicității rezultatelor analitice oferite de această metodă de analiză, s-au comparat aceste rezultate cu cele oferite de alte metode de analiză: iodometria și polarografia (tabelul 5).

Concluzii

Această lucrare a demonstrat că hidroperoxidul de *terț*-amil poate fi analizat și prin spectrofotometrie UV, el prezentând benzi specifice în regiunea 270 nm. Banda de la 216 nm reprezintă un bun indiciu pentru hidroperoxidul aflat sub forma dimer.

Lucrarea a evidențiat metoda spectroscopică IR de decelare a hidroperoxidului de *terț*-amil obținut în urma reacției de fotooxidare a izoamilenelor. Totodată s-au putut aprecia asocierile dintre HPTA și alcoolul *terț*-amilic rezultat și el din această reacție de fotooxidare.

Bibliografie

1. SCHENCK, G.O., Angew. Chim., **69**, 1957, p. 579
2. SCHONBERG, A., Ann., **518**, 1935, p. 299
3. KAUTSKI, K. și DE BRUIJIN, H., Naturwiss, **19**, 1941,, p. 1943
4. KOPECKY, K.R. și RECH, H.J., Can. J. Chem., **43**, 1965, p. 2265
5. FOOTE, C.S. și WEXLER, S.J., J. Amer. Chem. Soc., **86**, nr. 18, 1964, p. 3879
6. FOOTE, C.S. și WEXLER, S.J., J. Amer. Chem. Soc., **86**, nr. 18, 1964, p. 3880
7. GLEHSON, W.A., J. Amer. Chem. Soc., **92**, nr. 24, 1970, p. 7042
8. WILIAMS, J.R., Tetr. Lett., **46**, 1973, p. 4603
9. BRICK, D.P., FORZATTI, P. și TRIFIRO, F., Chem. Eng. Sci., **33**, nr. 7, 1978, p. 853
10. MONROE, B.M., J. Phys. Chem., **82**, nr. 1, 1978, p. 15
11. TEODORESCU, L., ION, R.M., MOCANU, E., CULEȚU, H., BĂDICA, D. și BELSADSKI, M., Rev. Chim. (București) , **39**, nr. 2, 1988, p. 132
12. ION, R.M., TEODORESCU, L. și ZAIDES, E., Electrochimica, **12**, 1988, p. 576
13. WILSON, T., J. Amer. Chem. Soc., **88**, nr. 3, 1966, p. 2898
14. TANIELIAN, C. și GOLDER, L., J. Photochem., **25**, 1984, p. 117
15. BRAUN, A.M., OLIVEROS, E. și MAURETTE, M.T., Bulletin de la direction des etudes et recherces, **Serie A**, nr. 1/2, 1983, p. 43
16. *** Brevet SUA, 2.950.237, 1960
17. PAULSON, D.R., J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1974, p. 186
18. ION, R.M., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 9, 1994, p. 827
19. ION, R.M., Teză de doctorat, București, 1994
20. SIGGIA, S. și GORDON-HANNA, J., Quantitative Analysis, J. Willey, N.Y., 1978
21. ADDISON, A., Problems in inorganic structure determination, Mc. Graw Hill., J. WIlley Sons, N.Y,, 1967
22. MANDRAVEL, C. și ION, R.M., Analele Universității București, nr. 1, 1992, p. 60
23. SWERN, J.J., Organic peroxides, Willey Sons, N.Y., 1967
24. JONES, C., Spectroscopy of biological polymers, New York, 1981, p. 16
25. JABLONSKI, O.R., Uspehii himii, **XLI**, nr. 1, 1972, p. 260
26. BUDINGER, P.O., Anal. Chem., **53**, 1981, p. 884
27. BOTEMAN, L. și HUGHES, L., J. Chem. Soc. , 1952, p. 4594
28. BOTEMAN, L., Quart. Rev., nr. 8, 1954, p. 147
29. ADDISON, A., Problems in Inorg. Structures Determination, Mc. Graw Hill J. Willey Sons, N.Y., 1967
30. IONIȚĂ, M., ION, R.M. și TEODORESCU, L., Proc. Conf. Chim. Ing. Chim., 1995

Intrat în redacție: 17. IX 1996

ELENA RUSE
ANA MARIA JOSCEANU
CONSTANTIN LUCA
ELEONORA CERBU
MARIETA OPREA

Transportul activ al aminelor sub gradient de *p*H

C.Z.: 543/545

Aromatic and aliphatic amines were transported through liquid membranes, against their concentration gradient, using a pH gradient established between the two aqueous phases of the system. The results thus got allow the efficiency optimization for a triphase system in some amines separation and concentration.

Probele de natură biologică sau recoltate din mediu sunt relativ complexe, diluate și de regulă incompatibile cu sistemele obișnuite de analiză. De aceea analiza directă este de cele mai multe ori imposibil de realizat. Fracționarea, extracția, separarea cromatografică și alte metode de concentrare ale componentului de interes sunt imperios necesare [1,2].

Printre diferite alte metode întâlnite în literatură se numără membranele lichide, în toate cele trei variante constructive: membrane lichide propriu-zise (membrane lichide în strat gros), membrane lichide emulsie și membrane lichide suportate (depuse pe suport solid).

Aminele alifatice și aromatice de masă moleculară mare constituie intermediari metabolici importanți pentru procesele de descompunere. Sunt întâlnite destul de des în medii precum apa mărilor sau a lacurilor continentale sărate. Detectarea acestor compuși în apa de mare este deosebit de dificilă, datorită concentrației scăzute a analitului și tăriei ionice deosebit de ridicate a mediului. Aceste tipuri de probe necesită o procesare laborioasă spre a atinge un nivel de concentrații acceptabil pentru sistemele de analiză cantitativă.

Xioa Huang Yan și colaboratorii [2] au folosit difuzia printr-o membrană hidrofobă pentru a obține concentrația dorită de amină în probă pentru a putea începe analiza cantitativă gas-cromatografică. Metodologia propusă permitea determinarea unor concentrații de amine ordinul 10^{-9} mol/dm^{-3}.

Randamente de separare a aminelor aromatice în proporție de 90% și chiar mai ridicate au fost raportate la folosirea membranelor emulsie [4].

O altă posibilitate de îmbunătățire a performanțelor membranelor lichide o reprezintă utilizarea transportorilor macrociclici. Această metodă a dus la rezultate bune în cazul separării aminoacizilor, ocazie cu care au fost observate și selectivități deosebite [5].

Luând în considerare rolul jucat de transportorul macrociclic în realizarea unor sisteme de transport selective, cercetătorii au început să sintetizeze compuși pentru transportul diverselor specii de interes. Nijienhuis a sintetizat un transportor pe bază de uranil, care s-a dovedit foarte eficient în separarea cantitativă a ureei [6].

În cele ce urmează prezentăm rezultatele experimentelor de transport al unor amine alifatice și aromatice prin membrane lichide în strat gros, sub influența unui gradient de *p*H.

Chim. ELENA RUSE, dr. ing, ANA MARIA JOSCEANU, prof. dr. doc. CONSTANTIN LUCA și chim. ELEONORA CERBU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială; ing. MARIETA OPREA, Institutul Central de Chimie, București

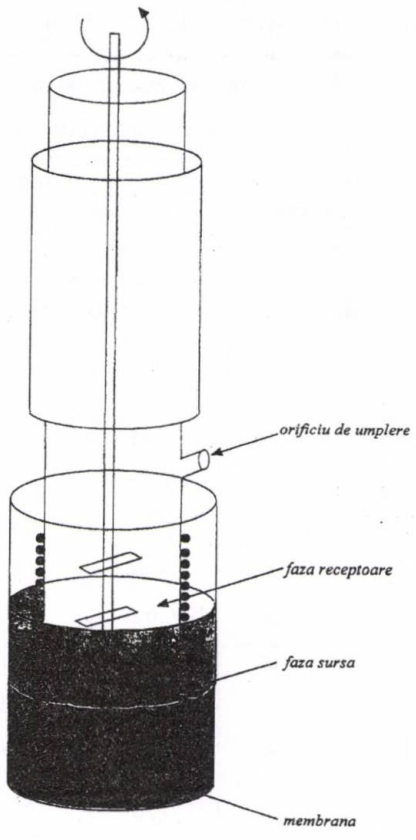


Fig. 1. Dispozitivul experimental de transport

Partea experimentală

Toți reactivii folosiți au fost de puritate analitică (Fluka). Soluțiile de amină (de regulă 10^{-3} mol dm^{-3}) au fost preparate proaspăt în apă distilată. Pentru faza receptoare s-a utilizat HCl concentrat (37%).

Au fost testați o serie de solvenți clorurați (cu o densitate mai mare decât a apei) drept membrană lichidă: CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, $ClCH_2CH_2Cl$. Toți solvenții au fost distilați înainte de utilizare.

Experimentele de transport au fost desfășurate într-o celulă de tipul celei din figura 1, realizată prin modificarea unei celule descrisă în literatură [7]. Faza sursă (20 cm^3) a constat dintr-o soluție apoasă a aminei studiate, în timp ce faza receptoare, de volum mult mai redus (7 cm^3), conținea o soluție apoasă 10^{-2} mol dm^{-3} de HCl. Aceste două faze erau separate de membrana lichidă (50 cm^3), formată de regulă dintr-unul din solvenții menționați mai sus. În unele experimente s-a folosit ca membrană lichidă o soluție într-un solvent organic conținând 10^{-2} mol dm^{-3} dibenzo-18-coroană-6. Cele trei faze ale sistemului au fost agitate mecanic, la o turație de 300 rpm. La oprirea experimentelor, după cel puțin trei ore de agitare la viteză constantă, cele trei faze au fost analizate prin cromatografie de gaze pentru a se determina repartizarea substratului aminic testat în fiecare din cele trei faze ale sistemului. Temperatura a fost menținută constantă, la 25°C pe parcursul tuturor experimentelor.

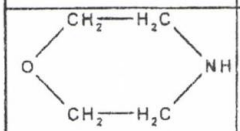
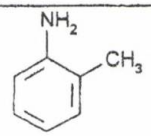
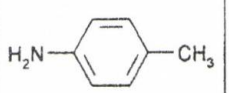
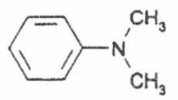
Rezultate și discuții

Datele experimentale asupra transportului unor amine alifatice și aromatice sub gradient de *p*H sunt colectate în tabelul 1.

Rezultatele obținute demonstrează faptul că aminele au fost translocate în cantități semnificative, de cele mai multe ori împotriva gradientului lor de concentrație, în faza apoasă receptoare, ca urmare a gradientului de *p*H stabilit între faza apoasă sursă și cea receptoare (fig. 2). Importanța gradientului de *p*H în sistemul trifazic studiat devine evidentă la analiza rezultatelor experimentelor de control, desfășurate fără introducerea unui gradient de *p*H. Chiar și după 48 h de agitare nu a putut fi detectată prezența aminelor în fază apoasă receptoare. S-a remarcat distribuirea aminelor testate între faza apoasă sursă și membrană, în proporții corespunzătoare coeficienților de distribuție caracteristici fiecărei amine și solventului utilizat pentru realizarea membranei.

Tabelul 1

TRANSPORTUL AMINELOR PRIN MEMBRANE LICHIDE

Amina	Solvent	Fractia molară a aminei după încheierea experimentului de transport			Randamentul de transport (%)
		Sursă *p*H =7	Membrană	Receptoare *p*H =2	
$C_6H_5–NH_2$	CH_2Cl_2	0,25	0,13	0,61	61
	$CHCl_3$	0,17	0,19	0,63	63,5
	CCl_4	0,18	0,31	0,51	51
$C_6H_{11}–NH_2$	CH_2Cl_2	0,33	0,11	0,51	51,3
	$CHCl_3$	0,30	0,001	0,699	69,9
	CCl_4	0,35	0,12	0,53	53
$(C_4H_9)_2NH$	CH_2Cl_2	0,29	0,03	0,68	68,6
	$CHCl_3$	0,23	0,005	0,765	77,1
	CCl_4	0,28	0,09	0,62	62,2
	CH_2Cl_2	0,765	0,025	0,20	20
	$CHCl_3$	0,61	0,09	0,29	29,3
	CCl_4	0,80	0,04	0,16	16,5
	CH_2Cl_2	0,10	0,70	0,19	19
	$CHCl_3$	0,04	0,72	0,23	23,1
	CCl_4	0,12	0,72	0,15	15,1
	CH_2Cl_2	0,04	0,74	0,21	21
	$CHCl_3$	–	0,71	0,28	28,3
	CCl_4	0,07	0,82	0,17	17,1
	CH_2Cl_2	0,27	0,51	0,20	20,6
	$CHCl_3$	0,56	0,29	0,14	14
	CCl_4	0,58	0,33	0,09	9,13

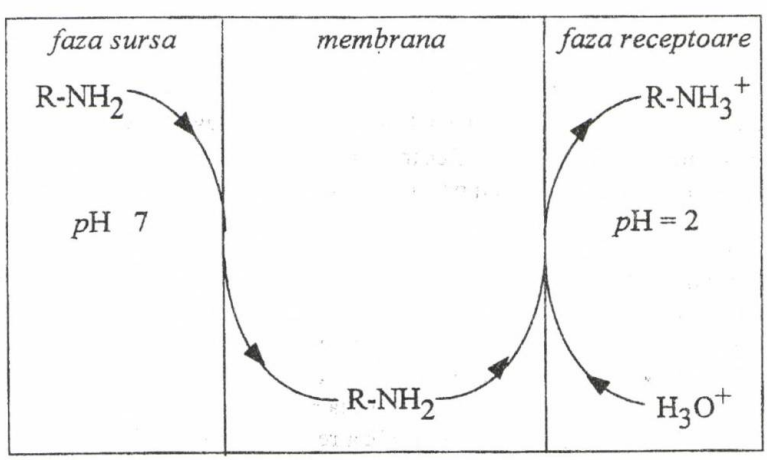
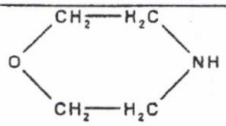
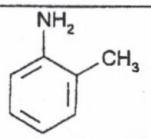
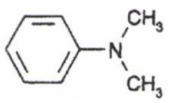


Fig. 2. Schema translocării aminelor în membrana lichidă

Cele mai bune randamente de transport sub gradient de *p*H au fost înregistrate pentru $(C_4H_9)_2NH$ (randament de transport 77,1%) și $C_6H_{11}NH_2$ (69%). Acești doi compuși sunt aminele cu bazicitatea cea mai ridicată din seria testată (tabelul 2). Din informațiile colectate până în prezent este dificil să se

Tabelul 2

CONSTANTELE DE ACIDITATE PENTRU AMINELE STUDIATE [9]

Amina	pK_a
$C_6H_5-NH_2$	4, 6
$C_6H_{11}-NH_2$	10,6
$(C_4H_9)_2NH$	11,25
	8,33
	4,45
	5,1
	5,1

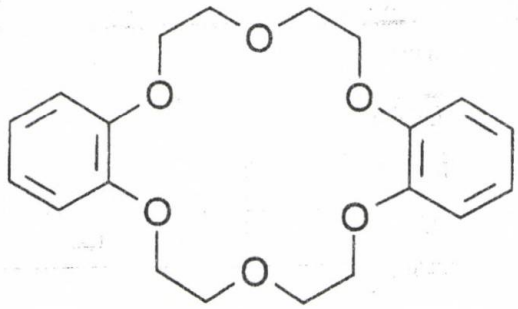
dezvolte o corelație directă între bazicitatea substratului transferat și capacitatea de translocare în faza receptoare a sistemului de separare utilizat. Un exemplu în acest sens îl constituie cele trei amine aromatice testate. În ciuda unor valori foarte asemănătoare ale constantelor de aciditate, anilina (pK_a=4,6), *o*-toluidina (pK_a=4,45) și *p*-toluidina (pK_a=5,1) sunt regăsite în proporții foarte diferite în faza apoasă receptoare. Cantitatea de anilină translocată în faza receptoare atinge și 63% din cantitatea introdusă inițial în faza apoasă sursă, pe când celelalte două amine nu au putut fi transferate în proporții mai mari de 30%. Având în vedere numărul de interfețe dintre faza apoasă sursă și faza apoasă receptoare, care presupun tot atâtea procese simultane de repartiție desfășurate la echilibru, nu este recomandabil să se neglijeze complexitatea sistemului pentru a se putea extrage concluzii premature, cu aplicabilitate limitată.

O altă caracteristică notabilă este eficiența de transport a substratului în funcție de natura solventului utilizat ca membrană lichidă. Cu excepția unui singur substrat (N,N-dimetilanilina), cloroformul a dovedit cele mai bune performanțe în translocare.Pentru restul aminelor testate, eficiența de transport a sistemului variază în funcție de natura membranei lichide în ordinea:

$$CHCl_3 > CH_2Cl_2 > CCl_4$$

Este ușor de remarcat faptul că solubilitatea aminelor în solventul organic ales (în fapt membrana lichidă) este importantă pentru eficiența procesului global. Deși cel puțin 50% din cantitatea de amină introdusă inițial în faza apoasă sursă este translocată din această fază în urma experimentelor de transport, cantitatea regăsită în faza apoasă receptoare este uneori extrem de scăzută. Aceasta se datorează acumulării aminei în membrană, ca urmare a solubilității sale intrinseci în solventul organic dat. Gradientul de *p*H dintre cele două faze apoase nu furnizează suficientă forță motrice pentru a compensa total afinitatea aminei pentru solventul organic.

Pentru atingerea unor randamente de transport mai bune este necesară intervenția altor parametri experimentali. O modalitate interesantă de îmbunătățire a randamentelor o reprezintă introducerea de specii transportoare în membrana lichidă, care vor asista deplasarea aminei de la interfața cu faza apoasă sursă spre interfața cu fază apoasă receptoare și eliberarea sa în fază apoasă receptoare. Rezultatele obținute în experimentele de transport al morfolinei asistat de compusul macromolecular dibenzo-18-crown-6 (DB-18-C-6) sunt deosebit de încurajatoare: randamentul de transport a crescut de la 29% la 58,8% prin folosirea ca membrană lichidă a unei soluții 10^{-2} mol dm^{3-} de DB-18C6 în cloroform.



Dibenzo-18-coroana-6

Considerăm că acțiunea principală a eterului coroană se manifestă în eliberarea morfolinei în faza receptoare, prin formarea unui complex relativ hidrofil cu substratul organic.

Rezultatele preliminare arată o îmbunătățire și în cazul *o*-toluidinei, pentru care randamentul de transport s-a majorat de la 23,1% la 40%. Deși această majorare este semnificativă, ea nu poate fi considerată satisfăcătoare. Se impune testarea altor transportori mobili de substrat [8] pentru a se identifica reprezentanul ce permite translocarea cantitativă a aminelor împotriva gradientului lor de concentrație. Studiile sunt în plină desfășurare în laboratorul nostru pentru determinarea tipului și concentrației optime de transportor care va permite transferul și separarea selectivă a tuturor aminelor studiate.

Concluzii

Aminele aromatice și alifatice testate pot fi transportate dintr-o fază apoasă de *p*H neutru într-o fază apoasă acidă (*p*H 3), gradientul de *p*H fiind forța motrice de translocare a substratului. În absența acestui gradient de *p*H între fazele apoase ale sistemului, aminele se acumulează în membrana de natură organică. Eficiența transportului depinde de bazicitatea speciei translocate și de natura solventului utilizat.

Bibliografie

1. POOLE, C.F. și POOLE, S.K., Chromatography Today, Elsevier, New-York, 1981, p. 739
2. KEITH, L.H., Advances in the Identification Analysis of Organic Pollutants in Water, H. Willey, Londra, 1981
3. XIAO-HUAO, Anal. Chem., **65**, 1993, p. 572
4. ȘTEFĂNUȚ, M., NOVAC, A., AMANATIDOU, E. și CSUNDELIK, C., Sep. Sci. Technol., **31**, 1996, p. 2219
5. MUTIHAC, L, Teză de doctorat, Universitatea Politehnica București, 1990
6. NIJENHUIS, W.F., Van DOORN, A.R., REICHWEIN, A.M., De JONG, F. și REINHOUDT, D.M., J. Amer. Chem. Soc., **113**, 1991, p. 2317
7. LAMB, J.D., CHRISTENSEN, J.J. și IZATT, R.M., J. Chem. Ed., **57**, 1980, p. 227
8. LUCA, C., MUTIHAC, LUCIA. MUTIHAC, R. și JOSCEANU, ANA MARIA, Mecanisme de transport prin membrane lichide, Ed. Academiei Române, București (în curs de apariție)
9. The Chemical Society, Stability Constants of Metal Ion Complexes, Burlington House, Londra, publicațiile speciale 17 și 25

Intrat în redacție: 12 XII 1997

IOANA PÎRVAN
MARIA RĂDULESCU
LUCIAN VELCIU
TEODOR VIŞAN

Oxidarea aliajelor de zirconiu în abur la temperatură şi presiune ridicată

C.Z.: 662.612.13

The zirconium alloys (zircaloy-2 and zircaloy-4) are submitted to a nodular oxidation in steam at high pressure (10,5-11 MPa) in the temperature range of 450÷500°C, oxidation characterized by the occurrence of some white zirconium oxide nodules.

The nodular oxidation tests were performed in static autoclaves, in overheated steam at 450÷500°C (11 MPa) on samples from zircaloy-2 sheet, zircaloy-4 tube and zirconium bar. The nodular oxidation behaviour in overheated steam is influenced by: the chemical composition, the initial state of surface and the thermal treatment and also by the testing temperature.

The evaluation of the oxidation behaviour in overheated steam of zirconium alloys, function of several factors, is made by gravimetric method and through metallographic and scanning electron microscopy examinations.

Oxidarea nodulară a aliajelor tip zircaloy se iniţiază în reactor în apă la temperatură înaltă şi se accelerează cu creşterea presiunii aburului [1].

Nodulii sunt formaţiuni locale de oxid de zirconiu alb, cu diametrul de 0,1÷2 mm şi adâncimea de câteva sunte de μm. Ei tind să concrească generând suprafeţe cu un oxid gros, care poate afecta performanţa componentelor din zircaloy ca urmare a unui transfer termic defectuos şi a reducerii peretelui [2].

Nodulii s-au iniţiat prin fisurarea oxidului în suprafeţele unde s-au întâlnit de preferinţă trei grăunţi învecinaţi cu oxid gros [3]. Analiza prin difracţie de raze X a nodulilor a evidenţiat că precipitatele intermetalice formate între matricea de zirconiu şi elementele de aliere (Fe, Ni, Cr) sunt locuri de nucleere a nodulilor [4].

Factorii care promovează oxidarea nodulară în reactor sunt, în general: presiunea înaltă în sisteme, temperaturile locale ridicate, radiaţia, perturbările de curgere asociate cu chimia localizată a apei, cuplurile a două metale diferite şi condiţiile oxigenate [5,6]. În comparaţie cu oxidul alb crescut la post-tranziţie, oxidarea nodulară, odată iniţiată, se accelerează rapid şi are consecinţe catastrofale. Astfel, după 30 h de testare la 500°C şi 11 MPa, tuburile neacoperite din zircaloy-4 au fost aproape consumate, porţiuni din acestea sfărâmându-se sub formă de pudră [7].

Comportarea la oxidare nodulară a aliajelor de zirconiu este în strânsă corelaţie cu: natura aliajului respectiv compoziţia chimică, starea suprafeţei aliajului, caracteristicile metalurgice ale materialului induse de tratamentul termic, temperatura de lucru şi compoziţia mediului corosiv.

Partea experimentală

S-au executat teste de oxidare prin autoclavizare statică în abur supraîncălzit (conductivitatea iniţială a apei demineralizată a fost sub 1 μS şi *p*H neutru: 6,8 ÷ 7) pe probe prelevate din bară de zirconiu

Dr. ing. IOANA PÎRVAN, dr. ing. MARIA RĂDULESCU, ing. LUCIAN VELCIU, Institutul de Cercetări Nucleare Piteşti; prof. dr. ing. TEODOR VIŞAN, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

pur, tablă de zircaloy-2 și tub din zircaloy-4.

Timpul de testare a variat în intervalul 0,5 ÷ 216 h, la temperatura de 450 și 500°C și presiunea de 11 MPa. Conținutul de oxigen în apă a fost de aproximativ 0,2 ppm, realizat prin barbotare de gaz inert (argon) circa 60 min și prin degazare la fierbere.

La 500°C, testul s-a efectuat pe probe de zirconiu pur, zircaloy-2 și zircaloy-4 decapate și pe probe de zircaloy-4 decapate plus preoxidate.

O parte din probele de zircaloy-4 au fost tratate termic în domeniul ($\alpha+\beta$), la 865 ÷ 950°C și în domeniul β, la 1050°C.

La 450°C, testul s-a efectuat pe probe din zircaloy-4 decapate.

Decaparea s-a executat în amestec de HNO_3, HF și H_2O, conform ASTM G2-1988, îndepărtându-se circa 50 μm din grosimea materialului. Preoxidarea s-a realizat prin autoclavizare la 350°C și 150 ata în apă litiată (10^{-4} M LiOH), obținându-se un strat de oxid de aproximativ 1 ÷ 2 μm grosime. Inițial, suprafața tuturor probelor a fost degresată în amestec ternar de solvenți organici (1/3 alcool etilic + 1/3 acetonă + 1/3 benzen).

După testare, probele au fost cântărite, examinate vizual și prin microscopie metalografică și electronică.

Rezultate și discuții

Propagarea oxidării nodulare

Testul efectuat la 500°C și 11 MPa a urmărit să evidențieze stadiile oxidării nodulare și anume: inițierea nodulilor, creșterea lor, coalescența lor, propagarea la oxidare uniformă accelerată și oxidarea completă a probelor (fig. 1).

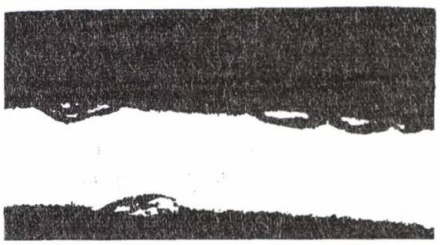


Fig. 1a. Aspectul probelor din zircaloy-4 testate în abur la 500°C și 11 MPa (x50). Inițierea nodulilor după 3 h de testare

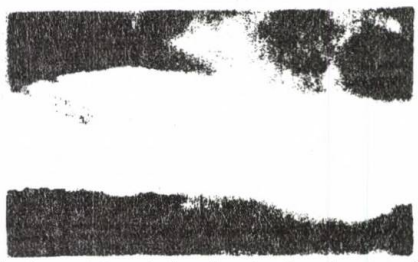
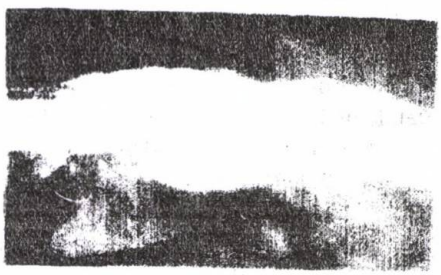


Fig. 1b. Aspectul probelor din zircaloy-4 testate în abur la 500°C și 11 MPa (x50). Creșterea nodulilor după 6 h de testare



c'

c''

Fig. 1c', c''. Aspectul probelor din zircaloy-4 testate în abur la 500°C și 11 MPa (x50). Creșterea nodulilor după 6 h de testare

Fig. 1d. Aspectul probelor din zircaloy-4 testate în abur la 500°C și 11 MPa (x50). Oxidarea accelerată după 22 h de testare

Fig. 1e. Aspectul probelor din zircaloy-4 testate în abur la 500°C și 11 MPa (x50). Distrugerea probelor prin oxidare completă după 30 h de testare

Tabelul 1

VARIAȚIA ÎN GREUTATE [mg/dm^2] A PROBELOR DIN ALIAJE DE ZIRCONIU TESTATE ÎN ABUR LA 500°C ȘI 11 MPa

Materialul testat	Timpul de testare [ore]							
	0,5	1,5	3	6	10	16	22	30
Zirconiu pur	206,926 ±51,317	673,471 ±68,524	1310,20 ±98,51	1742,614 ±118,346	2443,541 ±139,615	3387,071 ±181,573	4182,148 ±231,416	două probe distruse
Zircaloy-2	20,053 ±1,973	31,716 ±3,850	39,500 ±11,998	52,303 ±19,441	156,572 ±28,516	195,654 ±40,341	228,795 ±95,831	366,085 ±183,142
Zircaloy-4	83,627 ±29,637	133,154 ±43,326	212,700 ±86,690	462,547 ±101,443	819,196 ±134,019	1259,145 ±158,394	1895,667 ±236,061	probe parțial distruse

În intervalul de timp 0,5 ÷ 1,5 h, probele s-au acoperit cu un strat de oxid cenușiu închis spre negru, lucios, uniform și aderent. După 3 h de expunere în abur supraîncălzit, pe partea centrală a muchiilor, la poansone și în jurul orificiilor de prindere a probelor au apărut noduli de oxid de zirconiu albicios cu aspect de mici umflături (fig. 1a), care constau dintr-un oxid neprotector, înconjurat de un oxid protector.

Pe măsură ce perioada de testare a crescut, a avut loc fenomenul de creștere a nodulilor, astfel că, după circa 6 h de testare, muchiile probelor au fost acoperite aproape complet cu noduli de oxid neprotector de formă lenticulară (fig. 1b).

În timpul creșterii lor, nodulii vin în contact unul cu altul. Oxidul de zirconiu ocupând un volum de 1,8 ori mai mare decât matricea metalului de bază, sunt generate tensiuni în interiorul pungilor de oxid, respectiv al nodulilor, promovând fisurarea acestora și reducând caracterul protector (fig. 1c). Acesta este fenomenul de coalescență a nodulilor.

După coalescența completă a nodulilor, s-a generat un oxid gros relativ uniform (fig. 1d), oxidarea materialului având loc cu viteze mult mai mari decât cele normale, lucru evidențiat și de creșterile în greutate foarte mari (tabelul 1). Au avut loc desprinderi masive de oxid, care au condus la oxidarea completă a probelor, porțiuni din probe transformându-se în pudră după 30 h de testare (fig. 1e).

Influența compoziției chimice a aliajului

Comportarea la oxidare nodulară a aliajelor de zirconiu a fost dependentă și de compoziția chimică a aliajului.

În acest context, testele de autoclavizare în abur la 500°C și 11 MPa au evidențiat următoarele aspecte:

a) Susceptibilitatea la degradare a probelor prelevate din bară de zirconiu a fost foarte ridicată (fig. 2a). Fenomenul de oxidare a fost atât de accelerat, încât nu s-au putut evidenția primele stadii ale oxidării nodulare (nucleere, creștere și coalescență ale nodulilor). Variația în greutate, după 0,5 h de testare, a fost foarte mare (tabelul 1), formându-se un strat de oxid alb, neaderent, sub care s-a observat un strat de oxid cenușiu, presărat cu puncte de oxid alb.

Comportarea la oxidare a probelor din zirconiu pur, diferită de cea a probelor din zircaloy-2 și zircaloy-4, se atribuie lipsei elementare de aliere, care conduce la oxidarea accelarată în abur la temperatură și presiune ridicată. De asemenea, în zirconiul nealiat, particulele de impurități întâmplătoare, ca și impuritățile segregate la limitele grăunților, măresc conductivitatea oxidului în aceste locuri și conduc la o oxidare locală mărită la limitele grăunților, evidențiată prin apariția spoturilor albe de oxid.

b) Probele din zircaloy-2, comparativ cu cele din zircaloy-4, s-au comportat mai bine la atac nodular. Creșterea în greutate a probelor din zircaloy-2 a fost mult mai mică decât a probelor din zircaloy-4, mai ales după primele perioade de testare de 0,5 ÷ 10 h (tabelul 1). De asemenea, fenomenul de inițiere și programare al oxidării nodulare s-a desfășurat mai lent pentru probele din zircaloy-2 (fig. 2b).

c) Susceptibilitatea mai mare la atac nodular a aliajului zircaloy-4 (fig. 2c), comparativ cu aliajul zircaloy-2, este atribuită conținutului diferit în elemente de aliere (absența nichelului și prezența unui conținut mai ridicat de fier și crom).

Influența stării suprafeței probelor

Pentru a pune în evidență influența stării suprafeței asupra procesului de inițiere și desfășurare al oxidării nodulare, s-au testat în abur la 500°C și 11 MPa probe din zircaloy-4 degresate, decapate și preoxidate post-decapare.

Probele degresate au prezentat creșterile în greutate cele mai mari, urmate de cele decapate și apoi de cele decapate și preoxidate (tabelul 2). Se observă că aceste creșteri în greutate ale probelor degresate, cât și dispersia lor, au fost foarte mari după o perioadă de testare de 3 ÷ 6 h, iar după 16 ÷ 22 h, aceste probe au suferit fenomenul de oxidare completă, o parte din ele consumându-se.

Fenomenul de oxidare nodulară s-a inițiat, de asemenea, mult mai repede pe probele degresate, comparativ cu cele decapate și preoxidate. Astfel, după circa 3 h de testare, pe muchiile probelor degresate s-a format un oxid alb de zirconiu, care a devenit pulverulent și s-a desprins aproape integral după 6 h de testare.

Pe probele preoxidate cu un oxid de 1 μm grosime, atacul nodular a apărut după 16 h de testare, iar pe cele preoxidate cu un oxid de 2 ÷ 3 μm grosime, el a apărut după circa 30 h de testare. Imunitatea relativă la oxidare nodulară a zircaloy-ului preoxidat cu un film de oxid cu grosimea mai mare decât 1 μm poate fi datorată acestei grosimi, care permite înrădăcinarea particulelor intermetalice individuale cum sunt Zr (Fe, Cr)$_2$ și Zr$_2$ (Fe, Ni), responsabile de apariția nodulilor de oxid alb, sau a produșilor lor de oxidare, micșorând astfel viteza mare de oxidare locală asociată cu șuntarea electronilor prin particulele intermetalice.

Nodulii apăruți pe probele preoxidate au prezentat o morfologie diferită, în sensul că fisurile stratului de oxid din nodul au urmărit limitele grăunților (fig. 3), în timp ce, pe probele care nu au fost preoxidate, fisurile oxidului în zona nodulului au fost concentrice cu nucleul acestuia (fig. 4). Acest mod diferit de fisurare se poate explica prin faptul că oxidul inițial format prin preoxidare este mai rezistent și cedează mai greu la tensionarea internă, fisurile putând să apară numai la limitele grăunților.

Influența temperaturii de testare

Particulele intermetalice din matricea de zirconiu și tensiunile induse de recristalizarea oxidului de pe matricea de zirconiu imediat învecinată conduc la inițierea nodulilor și la creșterea lor, factorul determinat fiind însă temperatura.

Inițierea și creșterea nodulilor de oxid de zirconiu, precum și generalizarea atacului accelerat, au fost dependente de temperatură astfel:

- la 450°C, nodulii s-au inițiat după 24 h de testare și s-au nucleat în intervalul 24 ÷ 72 h, în timp ce la 500°C, s-au inițiat după numai 3 h de testare și s-au nucleat în intervalul 16 ÷ 22 h de testare;
- la 500°C, după 30 h de testare, probele s-au oxidat puternic, producându-se exfolieri de oxid și desprinderi de material, fapt demonstrat și de abaterea mare față de valoarea medie a creșterii în greutate.

Influența tratamentului termic al materialului

În general, structura metalurgică conferită materialului prin tratamentele termice aplicate influențează comportarea lor la oxidare, la temperaturi mai mari de 400°C.

Testele de oxidare executate în abur supraîncălzit la 500°C și 11 MPa au relevat următoarele:

a) probele tratate termic în faza β, la 1050°C, au prezentat după 24 h de testare un oxid negru, lucios, cu pete mici de formă poliedrică, de culoare cenușiu deschis (fig. 5a), care s-au extins și s-au accentuat pe măsură ce perioada de testare a crescut. Astfel, după circa 120 h de testare, s-a format un oxid în întregime cenușiu-deschis, ușor mătuit, însă, după 216 h de testare, nu s-a evidențiat apariția nodulilor de oxid alb de zirconiu, caracteristici oxidării la această temperatură;

b) probele tratate termic în faza (α+β), la 865 ÷ 950°C, au prezentat după primele 24 h de testare un oxid cenușiu închis, lucios, cu nuanțe de brun albastru (fig. 5b).

Fig. 2a. Aspectul probelor din aliaj de zirconiu testate în abur la 500°C și 11 MPa (x50). Zirconiu pur testat 10 h

Fig. 2b. Aspectul probelor din aliaj de zirconiu testate în abur la 500°C și 11 MPa (x50). Zircaloy-2 testat 16 h

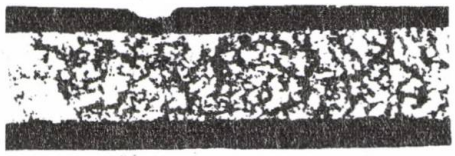


Fig. 2b. Aspectul probelor din aliaj de zirconiu testate în abur la 500°C și 11 MPa (x50). Zircaloy-4 testat 16 h

Fig. 3. Fisuri într-un nodul format pe o probă preoxidată (oxid de 1 μm grosime) testată la 500°C timp de 16 h (x1000)

Fig. 4. Fisuri într-un nodul format pe o probă nepreoxidată testată la 500°C timp de 0,5 h (x 1000)

a b c d e

Fig. 5. Aspectul probelor din zircaloy-4 testat în abur la 500°C și 11 MPa (x2).
a) tratat termic în faza β și testat 12 h; b) tratat termic în faza (α+β) și testat 12 h;
c) tratat termic în faza (α+β) și testat 120 h; d) tratat termic și testat 12 h; e) netratat termic și testat 24 h

Tabelul 2

VARIAȚIA ÎN GREUTATE A PROBELOR DIN ZIRCALOY-4 [mg/dm^2] TESTATE ÎN ABUR LA 500°C ȘI 11 MPa, ÎN FUNCȚIE DE STAREA SUPRAFEȚEI

Starea suprafeței	Timpul de testare [ore]								
	0,5	1,5	3	6	10	16	22	30	54
Degresată	120,609 ±32,886	175,624 ±70,572	238,434 ±44,711	343,520 ±115,203	379,813 ±284,46	1023,325 ±152,107	1295,924 ±374,290	-	-
Decapată	48,528 ±1,246	52,838 ±9,199	69,044 ±3,305	125,280 ±16,450	168,312 ±55,052	249,032 ±94,207	339,447 ±213,330	597,232 ±252,951	-
Preoxidată (oxid gros de 1 μm)	9,611 ±2,069	16,119 ±7,104	21,027 ±11,930	41,370 ±20,760	67,349 ±22,752	91,949 ±30,453	104,440 ±36,330	153,128 ±47,350	278,315 ±73,107
Preoxidată (oxid gros de 2÷3 μm)	-	1,338 ±0,830	5,305 ±1,070	6,672 ±2,130	16,838 ±2,827	55,365 ±2,916	78,493 ±10,104	110,354 ±21,631	189,031 ±43,509

Pe măsură ce perioada de testare a crescut, oxidul a devenit mat, iar după 120 h de testare, s-au evidențiat formațiuni de noduli pronunțați de oxid alb, cu caracter neaderent, dispuse în șiruri de-a lungul generatoarei tubului din zircaloy-4, majoritatea nodulilor fiind uniți între ei (fig. 5c);

c) probele netratate termic au prezentat după 12 h de testare un oxid cenușiu deschis, cu nucleeri de noduli mici de oxid alb de zirconiu dispuse, de asemenea, de-a lungul generatoarei tubului (fig. 5d). Oxidul a căpătat un aspect ușor solzos după 24 h de testare (fig. 5e), iar după 72 h, suprafața probelor a fost corodată puternic, fiind acoperită integral cu un oxid cu aspect pulverulent, albicios gălbui.

Comportarea diferită la oxidare a probelor testate în abur la temperatură și presiune ridicată în funcție de tratamentele termice aplicate, poate fi explicată pe baza conducției electronice a filmului de oxid, care are o influență semnificativă asupra procesului de oxidare, în special, la temperaturi ridicate. Deoarece, particulele intermetalice sunt locuri favorabile pentru transportul electronilor prin oxidul de zirconiu, distribuția acestora, ca și mărimea lor, sunt parametri critici în procesul de oxidare. Materialul netratat termic conține particule intermetalice distribuite întâmplător în matricea de α-Zr. În materialul tratat termic, particulele tind să formeze rețele cu două dimensiuni de-a lungul limitelor grăunților în matricea de α-Zr.

Călirea β, în special, urmată de răcire rapidă, este cea mai eficientă pentru creșterea rezistenței la oxidare, deoarece rezultă o suprafață cu conductivitate înaltă a filmului de oxid, datorită precipitării în lanț a particulelor intermetalice fine și uniform distribuite.

Concluzii

Stadiile propagării oxidării nodulare a aliajelor de zirconiu au fost: inițierea nodulilor, creșterea și coalescența lor, oxidarea uniformă accelarată și oxidarea completă a probelor.

Oxidarea nodulară a aliajelor de zirconiu a fost dependentă de: compoziția chimică, starea inițială a suprafeței, temperatura de testare și tratamentele termice ale metalului.

Particulele intermetalice formate între matricea de zirconiu și elementele de aliere, ca și produșii lor de oxidare, influențează componenta electronică a procesului de oxidare, precum și creșterea și recristalizarea cristalelor din oxid, fenomene care, în condiții de temperatură ridicată (450 ÷ 500°C), au condus la oxidarea localizată accelerată a aliajelor zircaloy-4 și zircaloy-2, sub formă de oxidare nodulară.

Preoxidarea inițială a suprafeței probelor la temperatură și presiune ridicată, cu formarea unui oxid de 2 μm grosime, a întârziat apariția oxidării nodulare în abur la 500°C și 11 MPa. Trebuie evitate suprafețele cu "stress" local indus la fabricație sau în timpul prelucrării suprafețelor, precum și muchiile ascuțite.

Creșterea temperaturii peste 450°C a accelerat fenomenul de inițiere și nucleere a nodulilor de oxid alb de zirconiu. De aceea, trebuie evitate supraîncălzirile locale, în special peste 450°C, datorate, în principal, diferitelor depuneri de pe elementele combustibile, precum și perturbărilor de curgere a agentului de răcire.

Tratamentul termic în faza β, urmat de răcire rapidă, a mărit în mod apreciabil rezistența la oxidare nodulară a aliajului zircaloy-4. Comportarea mai bună la oxidare a probelor din zircaloy-4 în domeniul de temperatură 450 ÷ 500°C, după tratamentul termic în faza β urmat de răcire rapidă, se datorează conductivității electronice ridicate a filmului de oxid, din cauza precipitării în lanț a particulelor intermetalice fine și uniform distribuite.

Rezultatele experimentale permit cunoașterea cauzelor apariției oxidării nodulare a aliajelor tip zircaloy și găsirea unor metode pentru creșterea rezistenței acestora la oxidare accelerată în abur supraîncălzit.

Bibliografie

1. JOHNSON Jr. , A.B., ASTM-STP, 458, 1970
2. LUNDE, L. și VIDEM, K., ASTM-STP, 681, 1979
3. *** IAEA-TEC DOC -684, Corrosion of zirconiu alloys in nuclear power plants, 1993, p. 34
4. RAMASUBRAMANIAN, N., AECL 8027
5. WOOLSEY, I.S. și MORRIS, J.R., Corrosion, **37**, 1981, p. 575
6. SHEPPARD, M.F. și TYZACK, C., ASTM-STP 633, 1978
7. TROWSE, F.W., SUMERLING, A. și GARLICK, A., ASTM-STP-633, p. 236, p. 1977

Intrat în redacție: 31.03.1998

CITIȚI REVISTA SĂPTĂMÂNALĂ DE SPECIALITATE

"PERFORMANȚĂ ÎN CHIMIE!"

VALERIU V. JINESCU

Principiul accesibilității energiei

C.Z.: 620.93

The paper analyses the importance of the concept of energy. The idea that from the total amount of specific energy of a given source, only a quantity, ΔE_s, which stands for the local energetic potential, is practically accesible is emphasized. On this basis, a new principle is stated, the principle of energy accesibility. Examples are given of local energetic potentials: hydrodynamic, gravitational, thermal, electrostatic and electric. The energetic efficiency is redefined, based on the concept of accesible energy, which allows a more realistic evaluation of the efficiency in an open thermal process and in a cyclic thermal process.

Energia

Din analiza mișcării materiei, ca interacțiune cauză - efect, se poate conchide că energia stă la originea mișcării materiei de orice fel. Ea este pusă în evidență prin efectele sale.

Energia, materia (în sensul de substanță) și mișcarea acesteia se intercondiționează. "Acțiunea" energiei asupra materiei determină mișcarea acesteia; mișcarea materiei modifică spectrul energetic local.

Se pune întrebarea: *putem utiliza întreaga cantitate de energie conținută de o sursă de energie sau conținută într-un anumit volum de materie*?!

Experiența ne arată că din cantitatea totală de energie conținută la un moment dat de un anumit corp material, numai o parte poate fi utilizată și transformată în lucru mecanic, căldură etc.

În lucrare se propune un răspuns la întrebarea anterioară. În acest scop se recurge la noțiunea de potențial energetic, apoi se enunță principiul accesibilității energiei. În continuare, se dau exemple de potențiale energetice, punându-se în evidență, în fiecare caz, energia specifică accesibilă sau utilizabilă în condițiile date. Aceste exemple - unele deja cunoscute - vin în sprijinul principiului enunțat. Ca o consecință a acestui principiu, în finalul lucrării se arată cum trebuie calculat, în mod corect, randamentul energetic; aceasta se exemplifică prin câteva cazuri concrete.

Potențialul energetic

Pentru un corp material sau pentru o sursă de energie se definesc:

- energia specifică volumică,

$$E_s = \frac{E}{V} \tag{1}$$

- energia specifică masică,

$$E_s^* = \frac{E}{M} = \frac{E_s}{\rho} \tag{2}$$

în care E este energia conținută de corpul material sau de sursa de energie de volum V, masă M și densitate ρ.

Prof. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Universitatea Politehnica din București, Facultatea de Inginerie Mecanică

În general, nu ne este accesibilă întreaga energie specifică E_s sau E^*_s.

Există un anumit prag energetic, $E_{s,p}$, sub care energia nu mai poate fi cedată de sursa de energie. Dacă $E_s=E_{s,p}$, din sursa de energie nu se mai poate obține energie.

Pentru o sursă de energie, diferența de energie specifică,

$$\Delta E_{s,p} = E_s - E_{s,p} \tag{3}$$

sau

$$\Delta E_{s,p}^{*} = E_s^{*} - E_{s,p}^{*}$$

reprezintă **potențialul energetic local** al sursei.

Se notează cu x - coordonata spațială și cu t - timpul. Cu aceasta, se poate defini:

- diferența de energie specifică la un moment dat, t, între două puncte din spațiu ($\Delta x=x_2-x_1$),

$$\Delta E'_s = \Delta E_s(\Delta x, t) = E_{s,2}(x_2 t) - E_{s,1}(x_1 t) \tag{4}$$

- diferența de energie specifică într-un punct din spațiu, x, între două momente t_1 și $t_2 > t_1$,

$$\Delta E''_s = \Delta E_s(x, \Delta t) = E_{s,2}(x, t_2) - E_{s,1}(x, t_1) \tag{5}$$

Dacă $\Delta E'_s > \Delta E_{s,p}$, atunci se poate spune că, la un moment t, dispunem de un potențial energetic, pe când dacă $\Delta E''_s > \Delta E_{s,p}$, se spune că într-un punct din spațiu s-a produs o variație a potențialului energetic.

La valori $\Delta E''_s > \Delta E_{s,p}$ se poate activa declanșarea unui proces sau fenomen oarecare.

Dacă $\Delta E_s \longrightarrow 0$, procesul sau fenomenul încetează a se mai manifesta.

Principiul întâi al energiei

Din observarea desfășurării diferitelor procese și fenomene naturale sau generate de om se desprind următoarele remarci:

- energia se pune în evidență prin efectele sale, și anume prin diversele forme de mișcare a materiei;
- interacțiunile energetice se bazează pe neuniformitatea câmpului de energie; aceasta stă la originea mișcării materiei.

Pe baza observațiilor, precum și a celor expuse mai sus, se poate enunța următorul principiu al energiei.

Nu ne este accesibilă energia în valoare absolută, ci diferită de energie, sau diferența de energie specifică, $\Delta E_{s,p}$, între două puncte din spațiu la un moment dat, t sau într-un punct din spațiu între două momente succesive t_1 și $t_2 > t_1$.

Acest principiu, pe care l-am enunțat [1,2], propun să fie numit *principiul accesibilității energiei sau primul principiu al energiei.*

El mai poate fi formulat astfel:

Un proces sau un fenomen oarecare se poate produce numai dacă există un potențial energetic $\Delta E_{s,p}$, sau $\Delta E^*_{s,p}$.

Dacă ne referim la căldura Q a unei surse termice se poate spune că nu ne este accesibilă toată cantitatea de căldură Q, ci numai o diferență ΔQ, a cărei valoare depinde, de exemplu, de particularitățile mediului în care sursa se află.

Exemple de potențiale energetice

Potențialul hidrodinamic

La curgerea izotermă a unui fluid printr-o conductă orizontală, diferența dintre energiile specifice generate de presiune, între două secțiuni 1 și 2 ale conductei, este:

$$\Delta E_s(p) = E_{s,1}(p) - E_{s,2}(p)$$

sau

$$\Delta E_s(p) = E_s(p_1) - E_s(p_2)$$

Deoarece $[E_s] = \frac{J}{m^3} = \frac{N \cdot m}{m^3} = \frac{N}{m^2}$,

rezultă că:

$$\Delta E_s(p) = \Delta p \tag{6}$$

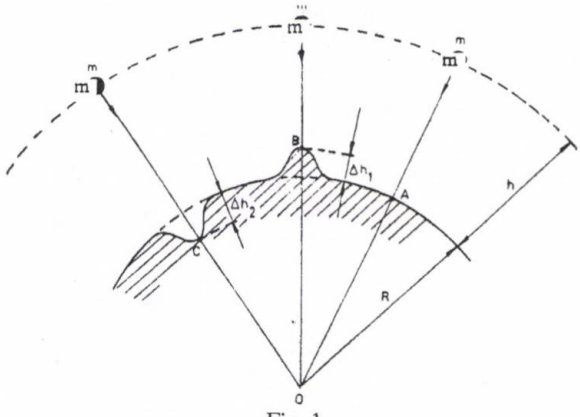


Fig. 1.

Cu alte cuvinte, variația energiei specifice între două secțiuni ale unei conducte orizontale este egală cu variația presiunii.

Din relația (6) rezultă că *potențialul hidrodinamic* este egal cu căderea de *presiune hidrodinamică* și se măsoară în N/m^2.

Potențialul gravific

Se consideră un corp de masă m la o distanță $(h + R)$ de centrul Pământului (fig. 1). Energia sa potențială, gravifică, față de centrul Pământului, O, este

$$\varepsilon_p = m \cdot g \cdot (h+R) = (\rho \cdot V) \cdot g \cdot (h+R)$$

în care s-a considerat că accelerația gravitației, g, este constantă și independentă de poziția corpului de masă m, volum V și densitate ρ.

Energia potențială gravifică, specifică este

$$E_{s,g} = \rho \cdot g \cdot (R+h) \tag{7}$$

Energia specifică $E_{s,g}$, în condițiile de pe Pământ, nu este accesibilă în totalitate. Ne este accesibilă numai o parte din $E_{s,g}$. Mărimea acestei părți depinde de locul în care ne situăm pe suprafața Pământului.

Distanța dintre corp și suprafața Pământului este: h - în punctul A; $h_1=(h-\Delta h_1)$ - în punctul B: $h_2=(h+\Delta h_2)$ - în punctul C.

La suprafața Pâmântului, energia potențială specifică, calculată în raport cu centrul Pământului, este:

$$\left.\begin{aligned} \left(E'_{s,g}\right)_A &= \rho \cdot g \cdot R \\ \left(E'_{s,g}\right)_B &= \rho \cdot g \cdot \left(R+\Delta h_1\right) \\ \left(E'_{s,g}\right)_C &= \rho \cdot g \cdot \left(R-\Delta h_2\right) \end{aligned}\right\}. \tag{8}$$

Energia gravifică pe care o putem utiliza, sau *potențialul gravific*, este

$$\Delta E_{s,g} = E_{s,g} - E'_{s,g} \tag{9}$$

în care $E'_{s,g}$ se înlocuiește cu una dintre relațiile (8), după caz.

În general, potențialul gravific are expresia

$$\Delta E_{s,g} = \rho \cdot g \cdot h \tag{10}$$

unde h este distanța dintre corp și suprafața Pământului.

Din relația (10) rezultă că potențialul gravific are semnificația unei *presiuni gravifice*,

$$\Delta E_{s,g} = \Delta p_g \tag{11}$$

Aceasta se manifestă numai dacă există o diferență de nivel, h, pe direcția câmpului gravitațional. Din energia specifică potențială $E_{s,g}$, calculată în raport cu centrul Pământului, ne este accesibil numai potențialul gravific, $\Delta E_{s,g}$.

Dacă $E_{s,g}$ se calculează în raport cu suprafața mării, atunci:

$$\Delta E_{s,g} = \rho \cdot g \cdot (h_o \pm \Delta h)$$

unde $(+\Delta h)$ înseamnă un punct cu Δh sub nivelul mării, iar $(-\Delta h)$ înseamnă un punct pe un deal sau munte de înălțime Δh deasupra nivelului mării.

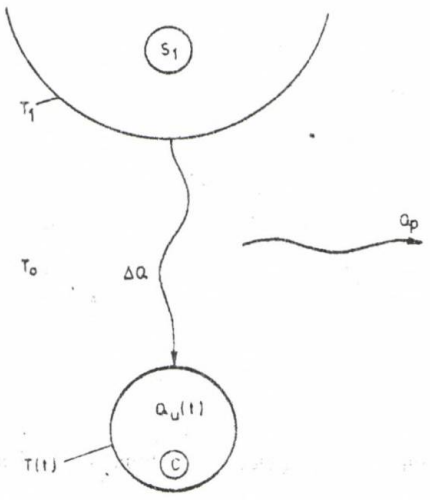


Fig. 2.

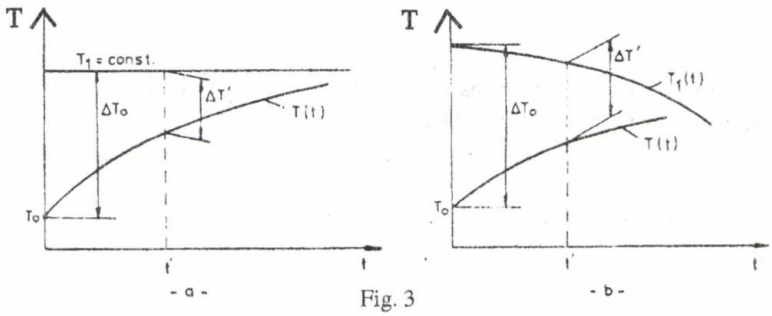


Fig. 3

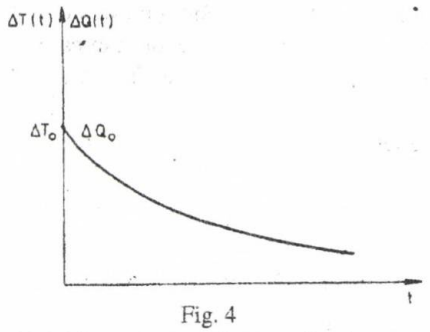


Fig. 4

Rezultă că *elementele specifice mediului înconjurător limitează valoarea energiei care ne este accesibilă.*

Potențialul termic

a. Să presupunem o sură termică, S_1, de temperatură $T_1 > T_o$, unde T_o este temperatura mediului ambiant. Sursa S_1 conține cantitatea de căldură Q_1, calculată în raport cu 0K.

Considerăm un corp C la temperatura mediului ambiant, T_o, aflat în apropierea sursei S_1 (fig. 2). Deaorece $T_1 > T_o$, căldura trece de la sursă la corpul C pe care îl încălzește. Temperatura corpului, T(t), crește în timp (fig. 3). Diferența $\Delta T(t) = T_1(t) - T(t)$ scade în timp (fig. 3 și 4), teoretic până la zero, după un anumit interval de timp (fig. 4).

În momentul inițial t=0, cantitatea de căldură care ne este accesibilă este cantitatea de căldură transferabilă,

$$\Delta Q = Q_1(T_1) - Q_1(T) \tag{12}$$

unde $\Delta T(t) = T_1(t) - T(t)$ este "motorul" transferului termic (fig. 3b).

Se notează:

$$q = \frac{Q}{V} \tag{13}$$

cantitatea de căldură raportată la unitatea de volum a sursei termice S_1. Cu aceasta, relația (12) devine:

$$\Delta q = q_1(T_1) - q_1[T(t)] \tag{14}$$

unde $[q]=\frac{J}{m^3}=\frac{N}{m^2}$ are dimensiunile unei presiuni, iar Δq reprezintă *presiunea termică*. Presiunea termică se manifestă numai dacă există o diferență de temperatură $\Delta T(t)=T_1(t)-T(t)$. Se observă analogia cu presiunea gravifică.

Rezultă că trecerea căldurii de la o sursă la un corp sau la o altă sursă de căldură se face numai dacă presiunea termică $\Delta q > 0$. Sensul transmiterii căldurii este sensul de acțiune al presiunii termice.

Rezultă că într-un proces de transfer de căldură :

- nu ne este accesibilă valoarea absolută a căldurii (Q_1 sau q_1) conținută de sursă, ci numai diferența ΔQ sau Δq;
- diferența Δq reprezintă în acest caz potențialul termic;
- potențialul termic, Δq al sursei scade în timp. Aceasta se datorează faptului că efectul se opune cauzei.

b. Un proces ciclic, ca de exemplu procesul dintr-un motor cu ardere internă, se produce între o sursă termică S_1 cu temperatura $T_1>T_o$ și o sursă termică S_2 cu temperatura $T_2 \in [T_o; T_1)$ (fig. 5). Fluidul motor preia de la sursa S_1 o cantitate de căldură $Q_1(T_1)$ și se încălzește până la o temperatură $T \in (T_1; T_2)$, astfel încât $Q_1(T_1) \sim (T_1-T)$. Pe parcursul unui ciclu de funcționare, fluidul motor cedează sursei S_2 o cantitate de căldură $Q_2(T_2) \sim (T-T_2)$.

Diferența dintre cantitățile de căldură, raportată la unitatea de volum a fiecărei surse,

$$\Delta q = q_1(T_1) - q_2(T_2) \sim (T_1 - T_2) \tag{15}$$

reprezintă *potențialul termic al sursei S_1 în condițiile date*. Dacă, de exemplu, cea de-a doua sursă ar fi chiar mediul înconjurător, atunci

$$\Delta q = q_1(T_1) - q_1(T_o) \sim (T_1 - T_o)$$

În general (fig. 5)

$$\Delta Q = W_u + W_{ir} + Q_p \tag{16}$$

unde W_u este lucrul mecanic util, $W_{ir}=Q_f$ - lucrul mecanic transformat ireversibil în căldură (de frecare), Q_f, ca urmare a mișcării fluidului pe parcursul unui ciclu al procesului și Q_p - căldura pierdută în mediul înconjurător.

Din analiza precedentă rezultă că *într-un proces termic ciclic*:

- nu ne este accesibilă valoarea absolută a căldurii sursei calde, ci numai *diferența de potențial termic*, Δq;
- dacă se ține seama de căldura specifică volumică medie a fluidului motor, $\bar{c}_v$, între temperaturile T_1 și T_2, se poate scrie că:

$$\Delta q = \bar{c}_v(T_1 - T_2) \tag{17}$$

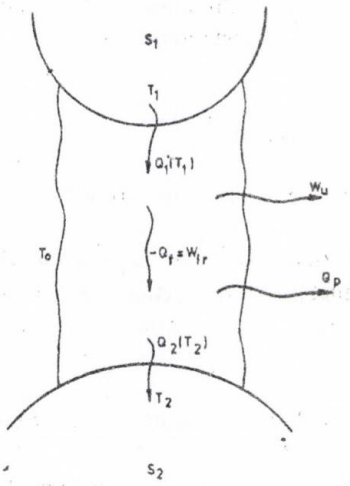


Fig. 5.

Rezultă că potențialul termic al sursei S_1 este limitat de temperatura T_2 a sursei S_2 cu care este corelată S_1 și de căldură specifică volumică a fluidului aflat între sursele S_1 și S_2.

Δq calculat cu relația (17) reprezintă *potențialul termic maximum maximorum* al sursei S_1 în condițiile date. Deoarece fluidul în contact cu sursa S_1 are, în mod obișnuit, temperatura $T_1^* < T_1$, iar în contact cu sursa S_2 - temperatura $T^*_2 > T_2$, *potențialul termic real este*:

$$\Delta q^* = \bar{c}_v (T^*_1 - T^*_2) \tag{18}$$

astfel încât $\Delta q^* < \Delta q$, iar lucrul mecanic util real posibil a fi obținut (în cazul în care $q_p = \frac{Q_p}{V} = 0$) raportat la unitatea de volum a fluidului motor este:

$$w_u^* = \Delta q^* - w_{ir}$$

în care $w_{ir} = \frac{W_{ir}}{V}$ este lucrul mecanic specific al fluidului motor, transformat în căldură de frecare, ($w_{ir} = q_f$).

Chiar dacă am acceptat că T_2=0K, deoarece $T^*_2 > T_2$, rezultă că în nici o situație nu ne este accesibilă în totalitate cantitatea de căldură q_1, ci numai o parte a acesteia.

Dacă sursa S_1 este generată de însuși fluidul procesat, se poate admite că $T^*_1 = T_1$, în schimb, asa cum s-a arătat, $T^*_2 > T_2$, astfel încât și în acest caz $\Delta q < q_1$.

În concluzie, din cantitatea de căldură q_1 a sursei calde ne este *teoretic* accesibil potențialul Δq, iar *practic potențialul termic real*, Δq*. Numai acesta din urmă poate fi transformată în lucru mecanic.

În absența frecării, *potențialul termic real, Δq^*, poate fi transformat integral în lucru mecanic.*

Introducerea noțiunii de potențial termic lămurește interacțiunea dintre căldură și lucrul mecanic. Ținând seama de cele expuse, rezultă că afirmația conform căreia căldura nu poate fi transformată integral în lucru mecanic este insuficientă. Ea nu poate fi transformată deoarece nu ne este accesibilă în totalitate, dar partea ei real accesibilă poate fi transformată integral în căldură.

Într-o lucrare anterioară, G. Bărănescu [3] ajunge la o concluzie similară și anume că *limitările produse de mediul înconjurător împiedică transformarea completă a căldurii în lucru.*

Într-una dintre formulările celui de-al doilea principiu al termodinamicii se afirmă *imposibilitatea transformării complete a căldurii în lucru mecanic într-un proces ciclic.*

Din aplicarea principiului întâi al energiei la procesele termice ciclice, rezultă că numai o parte, Δq^*, a energiei sursei, q_1, ne este accesibilă; cel mult aceasta poate fi transformată în lucru mecanic.

În consecință, propun ca principiul al doilea al termodinamicii să fie reformulat astfel: *din cantitatea totală de căldură a unei surse termice poate fi transformat în lucru mecanic numai potențialul termic real al acesteia.*

Rezultă astfel că principiul accesibilității energiei este mai general decât cel de-al doilea principiu al termodinamicii.

Potențialul electrostatic

În electrostatică se utilizează noțiunea de diferență de potențial electrostatic, ΔV. Aceasta este definită ca lucru mecanic efectuat de câmpul electrostatic pentru deplasarea unei unități de sarcină pozitivă între două puncte ale sale,:

$$\Delta V = \frac{W_{12}}{q_o} \tag{19}$$

unde q_o este sarcina pozitivă deplasată în câmpul electrostatic; W_{12} - lucru mecanic pentru deplasarea sarcinii q_o între punctele 1 și 2.

Potențialul electrostatic $\Delta E_{s,e}$ reprezintă - la un moment dat - variația câmpului electrostatic (între două puncte ale acestuia) raportată la unitatea de sarcină aflată în câmp. Diferența de potențial ΔV este cauza mișcării sarcinilor în câmpul electrostatic. Ea se notează cu

$$U = \Delta V$$

și se măsoară în volți (V = 1J/1C, unde 1C = 1 Coulomb este unitatea de măsură a sarcinii q_o);
U poartă numele de tensiune.

Deci, în electrostatică, tensiunea joacă rolul căderii de presiune Δp_g din câmpul gravific sau al lui Δp_t din câmpul termic. Cu alte cuvinte:

$$\Delta E_{s,e} = \Delta V = U \tag{20}$$

și se măsoară în unități de energie pe unități de sarcină. Se poate spune că tensiunea, respectiv potențialul electrostatic, are semnificația unei *presiuni electrostatice*.

În consecință, relația (20) se poate scrie sub forma:

$$\Delta E_{s,e} = \Delta p_e \tag{21}$$

Se constată analogia presiunii electrostatice cu presiunea hidrodinamică, cu presiunea gravifică și cu presiunea termică.

Potențialul electric

În electrocinetică, pentru o porțiune de circuit se definește tensiunea U ca diferență dintre potențialele punctelor extreme ale circuitului. Tensiunea U este egală cu lucrul mecanic efectuat pentru deplasarea unității de sarcină pozitivă între două puncte ale circuitului. Dacă se notează cu 1 și 2 cele două puncte ale circuitului (pe care nu există alte surse de curent), atunci tensiunea rezultă din expresiile (20) și (21). Și în aceste caz, *potențialul electric* $\Delta E_{s,e}=U$ și prin urmare, și aici este aplicabilă relația (21).

Unele observații

Din cele ce preced, rezultă că potențialul electric, ca și potențialul electrostatic, are semnificația unei *presiuni electrice*. Prin aceasta, potențialul electric este analog potențialului hidrodinamic, gravific și termic.

Pe baza analogiei presiunilor hidrodinamică, gravifică, termică, electrică și electrostatică, se poate scrie că:

$$1V = 1Pa = \frac{1J}{m^3} = 0,23885\frac{cal}{m^3} \tag{22}$$

Această constatare ar putea reprezenta *legătura dintre termodinamică și electrostatică, electrocinetică și electrodinamică.*

Randamentul energetic

Principiul accesibilității energiei permite ordonări și clarificari ale cunoștințelor noastre în legătură cu aspectele practice ale utilizării diverselor forme de energie.

În acest context, randamentul energetic trebuie definit prin următorul raport:

$$\eta = \frac{Energia\ \ utila\ \ (necesara)}{Energia\ \ maxima\ \ accesibila} \tag{23}$$

Aceasta dă măsura exactă a eficienței unui proces oarecare din punct de vedere energetic.

În cazul *căderii în câmp gravitațional,* energia maximă accesibilă este $\Delta\varepsilon_g=m.g.h$. Aceasta se transformă în decursul căderii în lucru mecanic util, W_u și în căldură de frecare, Q_f, încât:

$$\eta_g = \frac{W_u}{\Delta\varepsilon_g} = 1 - \frac{Q_f}{\Delta\varepsilon_g}.$$

Cu notația $q_f = \frac{Q_f}{V}$ se obține:

$$\eta_g = 1 - \frac{q_f}{\Delta p_g} \tag{24}$$

În cazul unui proces termic deschis, energia maximă accesibilă este ΔQ. Aceasta se transmite de la sursă la un corp care încorporează cantitatea de căldură ΔQ_u. Restul, Q_p, se pierde în spațiul dintre sursă și corp, încât (fig. 2):

$$\eta_{th} = \frac{\Delta Q_u}{\Delta Q},$$

sau:

$$\eta_t = 1 - \frac{q_f + q_p}{\Delta q}$$

în care, $q_p = \frac{Q_p}{V}$.

La un *proces termic ciclic* se disting:

- *randamentul termic ideal,*

$$\eta_{th,i} = \frac{W_u}{\Delta Q} = 1 - \frac{(Q_f + Q_p)}{\Delta Q} = 1 - \frac{(q_f + q_p)}{\Delta q}$$

expresie identică cu relația (25), unde Δq rezultă din relația (17);

- *randamentul termic real,*

$$\eta_{th,r} = \frac{W_u^*}{\Delta Q^*} = 1 - \frac{(Q_f + Q_p)}{\Delta Q^*},$$

sau

$$\eta_{th,r} = 1 - \frac{q_f + q_p}{\Delta q^*},$$

unde Δq^* este dat de relația (18).

Dacă se neglijează efectele frecării se obțin următoarele expresii ale randamentelor anterioare:

$$\eta_g = 1$$

$$\eta_{th,i} = 1 - \frac{q_p}{\Delta q} \qquad (27)$$

$$\eta_{th,r} = 1 - \frac{q_p}{\Delta q^*}$$

Deoarece $\Delta q^* < \Delta q$ rezultă că $\eta_{th,r} < \eta_{th,i}$. Dacă se izolează perfect incinta, atunci $q_p = 0$ și

$$\eta_g = \eta_{th,i} = 1 \qquad (28)$$

Concluzii

Din analiza efectuată a rezultat că mișcarea materiei nu este produsă de energie ca atare (în valoare absolută), ci de diferența de energie specifică denumită *potențial energetic*. Această diferență de potențial poate determina desfășurarea unui fenomen sau proces oarecare.

Principiul accesibilității energiei, pe care l-am enunțat anterior, și fundamentat în această lucrare, exprimă un adevăr cu grad foarte mare de generalitate. El este un principiu general al naturii, în raport cu care principiul al doilea al termodinamicii reprezintă un caz particular. A rezultat că o cantitate de căldură Q, nu dispune de părți utilizabile și de părți neutilizabile. Se poate utiliza în realitate doar o anumită cantitate din căldură, și anume aceea care corespunde *potențialului termic*, a cărui valoare nu este o valoare absolută, ci *depinde de particularitățile mediului* în care află sursa de energie.

S-a constatat analogia dintre micșorarea hidrodinamică. mișcarea în câmp gravitațional, transmiterea căldurii și mișcarea în câmp electrostatic sau electric. Atât potențialul gravific, potențialul termic, cât și potențialul electric au semnificația unor variații de presiune.

Randamentul calculat pe baza potențialului energetic arată *valoarea acestuia în condițiile mediului* în care se produce procesul sau fenomenul analizat. În condiții cu totul speciale, ideale, randamentul poate fi 1 (sau 100%) chiar și în cazul proceselor termice ciclice (ceea ce nu se obține cu actualele concepte din termodinamică).

Bibliografie

1. JINESCU, V.V., Rev. Roum. de Chim., *39*, nr. 11, 1994, p. 1357
2. JINESCU, V.V., Energonica, Ed. Semne, București, 1997
3. BĂRĂNESCU, G.S., A New Perspective in Thermodynamics (lucrare prezentată la Conferința Academiei Române), Sinaia, 23-27 mai 1994

Intrat în redacție: 6.08.1998

MAXIMILIAN KULIN
ALECSANDRU PAVEL
CONSTANTIN DUMITRESCU

Echipamente şi sisteme de racordare şi etanşare în tehnica şi tehnologia presiunilor înalte

C.Z.: 66.026

In a review relating to high pressure technical and technics the most representativ sealing types are presented on one side and joinings, on the other side, in theirs dismantling variants.

Etanşările pentru presiune înaltă

În sistemele fizice şi tehnice presurizate la interior, cel mai frecvent factor de risc, care implică "pierderea" presiunii, îl constituie elementele şi dispozitivele de etanşare. Acestea, practic, condiţionează buna funcţionare a maşinilor, aparatelor, instalaţiilor etc., importanţa lor amplificându-se în mod corespunzător cu extensia valorică a anumitor parametri tehnologici, ca presiunea de lucru, viteza relativă a componentelor între care se realizează etanşarea, temperatura, natura fluidului etanşat ş.a.m.d.

Într-o clasificare convenţională, etanşările din instalaţiile folosind tehnici şi tehnologii specifice presiunilor înalte se grupează în etanşări fixe, destinate închiderii ermetice a spaţiilor de lucru (cilindri, alte incinte cave, tubulaturi de legătură etc.) şi etanşări mobile, practicate în cazul pistoanelor, armăturilor de tip robinet, arborilor, osiilor etc. Etanşările respective sunt realizate - în primul rând - utilizând presiunea interioară a fluidului, iar presiunile (forţele) exterioare sunt aplicate numai pentru asigurarea etanşării iniţiale [1-3].

Într-o instalaţie pentru presiune înaltă, însă, există şi etanşări pentru presiune joasă. Cel mai simplu exemplu de etanşare pentru presiune redusă este cel exemplificat în figura 1, la care etanşarea propriu-zisă este asigurată - pentru o presiune mai mică decât cea creată pe garnitură - prin strângerea şuruburilor. Pentru ca garnitura din piele, cauciuc sau polimeri să nu fie distrusă prin extrudare, etanşarea preferată este de tip Amagat, care corespunde la presiuni de până la 3...4 kbar. Garnitura respectivă fiind sprijinită "din toate părţile", evident, pericolul deformării sale până la extrudare este evitat (fig. 2). Dacă garnitura nemetalică din figura 1 este înlocuită printr-o garnitură metalică, atunci se obţine etanşarea din figura 3. Prin strângerea şuruburilor, presiunea de contact depăşeşte limita elastică a garniturii pe conturul inelar, deformând-o.

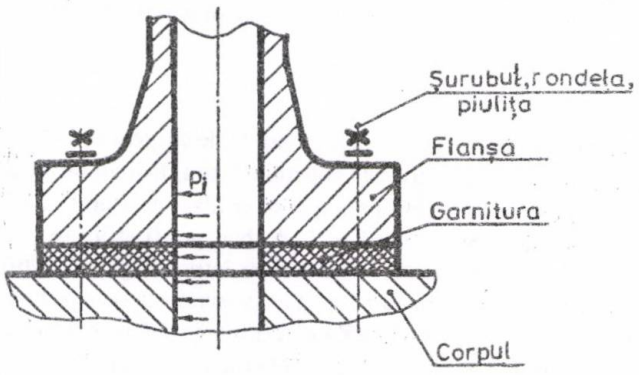


Fig. 1.

Dr. ing. KULIN M. şi prof. dr. ing. PAVEL A., Universitatea Petrol şi Gaze Ploieşti, Facultatea de Inginerie Mecanică şi Electrică; ing. DUMITRESCU C., Institutul de Criogenie şi Separări Izotopice, Rm. Vâlcea

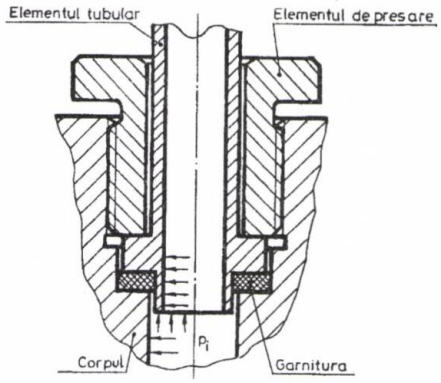


Fig. 2.

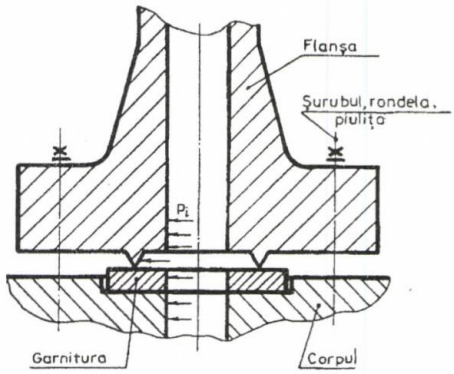


Fig. 3..

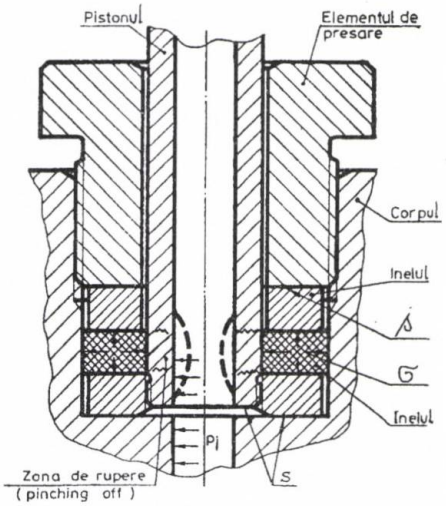


Fig. 4.

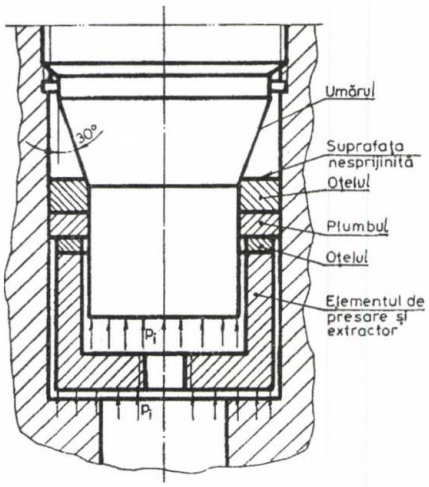


Fig. 5.

Presiunea realizată, în zona de contact, este presiunea maximă etanşată. Această etanşare lucrează corect până la câtiva kilobari, ca şi cea prezentată în figura 2, folosirea unei garnituri metalice sau nemetalice fiind condiţionată de agresivitatea mediului etanşat.

În privinţa etanşărilor pentru presiune înaltă, o adevărată revoluţie a produs-o metoda de etanşare a lui Bridgman, uneori denumită metoda suprafeţelor nesprijinite [4-7].

O tubulatură, racordată la o cameră de presiune, poate fi etanşată ca în figura 4. Presiunea p_i, care acţionează asupra suprafaţei S, este echilibrată prin rezistenţa opusă de către elementul de presare (presetupă) pe suprafaţa s. În acest mod, în garnitură se induce o "presiune" care se menţine, mereu, cu 15...20% mai mare decât presiunea etanşată. Calculul etanşării din figura 4 trebuie realizat astfel încât: $\frac{S}{s}$ =1,15 ... 1,20.

Etanşarea survine în momentul când s-a depăşit limita de curgere a materialului garniturii. Zona cea mai intens solicitată şi care cedează exploziv este capătul tubului, înconjurat de garnitură. Efectul acesta a fost numit "pinching - off effect" de către Bridgman şi se produce la o presiune interioară mai mică decât presiunea de rupere a elementului tubular. Până la 3...4 kbar, pot fi utilizate tubulaturi cu raportul D_i/D_e (aici $D_{i,e}$ fiind diametrele de referinţă interior şi exterior) între 0,1 şi 0,2. Utilizând un oţel de calitate superioară pentru ţevi (tuburi, tubulaturi) limita superioară a presiunii etanşate poate fi ridicată până la 10 kbar.

O variantă de etanşare a unei tubulaturi, care este eficientă până la 30 kbar, este prezentată în figura 5. Aşa-numita garnitură constă din trei inele-două din oţel şi unul din plumb. Inelul din oţel, care apasă pe suprafaţa conică, are o suprafaţă liberă (nesprijinită). Acest inel este presat, sub acţiunea presiunii din cameră, între suprafaţa conică şi peretele cilindric, în acest mod apărând - în zona de contact - o presiune superioară celei etanşate. Etanşarea survine în momentul în care inelul din oţel este solicitat până la atingerea limitei de curgere. În consecinţă, etanşarea de tip Bridgman devine eficientă începând de la presiunea de 5 ... 6 kbar. Până la atingerea acestei ultime presiuni, etanşarea este asigurată prin intermediul

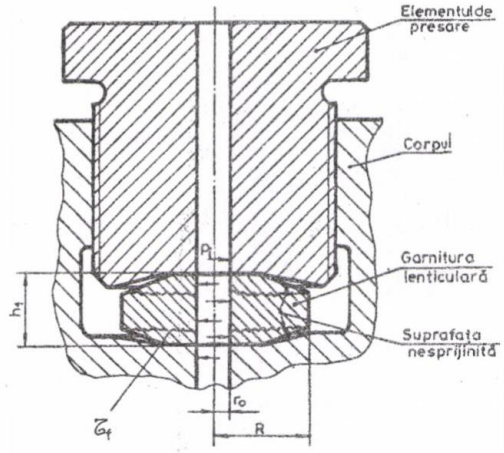


Fig. 6.

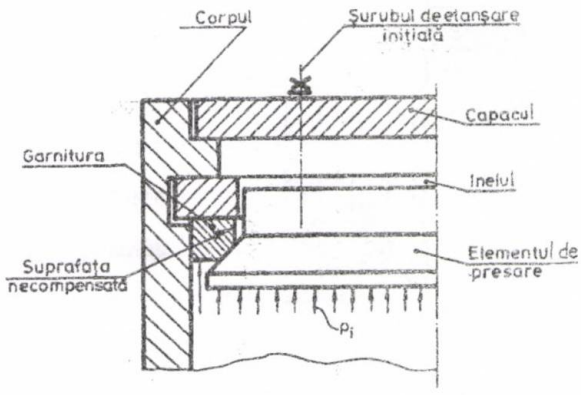


Fig. 7.

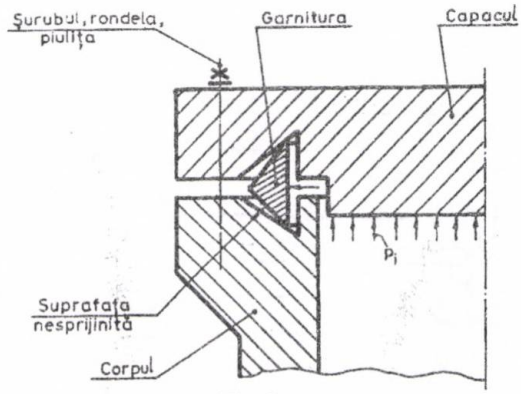


Fig. 8.

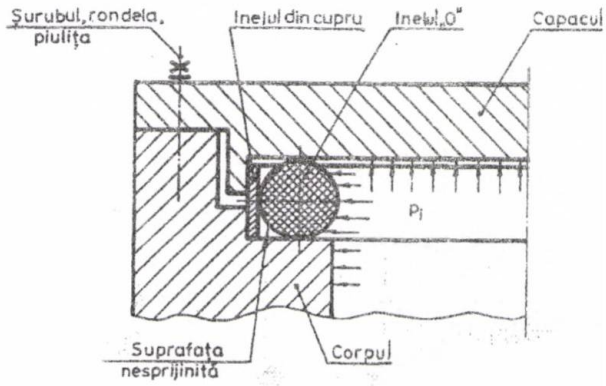


Fig. 9.

inelului din plumb. Etanșarea de tip Bridgman își încetează funcția în momentul în care suprafața nesprijinită devine zero, adică atunci când întregul spațiu inelar este umplut cu metalul provenit din inel. În această situație, garnitura trebuie extrasă și înlocuită. Prelucrarea mecanică a pieselor trebuie realizată cu multă precizie, pentru a reduce jocul garniturii din plumb, față de tubulatură.

Etanșarea cilindrilor cavi cu diametru prea mare, sau racordarea unor tubulaturi pentru presiune înaltă, poate fi realizată, de asemenea, folosind garnituri lenticulare cu suprafețe nesprijinite (fig. 6). Oțelul, utilizat pentru garnitura lenticulară, trebuie să fie tratat termic, iar rezistența sa de rupere la întindere nu trebuie să fie mai mică decât 1000.....12000 N/mm^2.

Pentru etanșarea incintelor cave cu diametru mare, poate fi utilizat sistemul reprezentat în figura 7. Garnitura metalică este prinsă între capacul incintei și inelul de fixare, realizat din cel puțin trei bucăți. Etanșarea inițială este realizată prin strângerea șuruburilor, iar ulterior ea funcționează ca o etanșare cu suprafețe nesprijinite.

Tot pentru etanșarea incintelor cave cu diametre mari, pot fi utilizate garniturile inelare, cu secțiune triunghiulară, fin cauciuc (fig. 8), sau inele "O" (*o*-ringuri), confecționate din cauciuc sau din polimeri. În cazul inelelor cu secțiune circulară, locașul lor este realizat fie în peretele cilindrilor cavi, fie în cel al pistoanelor. În industrie, inelele "O" sunt utilizate pentru etanșări care lucrează, numai, până la presiuni de ordinul sutelor de bari. În laboratoare, însă, inelele "O" etanșează și aparate care lucrează la 10 kbar. Un exemplu de etanșare cu inel "O", pentru presiunea de 3...4 kbar, este prezentat în figura 9. Inelul cu secțiune dreptunghiulară, confecționat din cupru, asigură păstrarea garniturii din cauciuc în locașul ei, fără pericolul de a fi extrudată în interstiții. În ingineria presiunilor înalte, inelele "O" sunt utilaje statice și dinamice, deoarece pierderile de fluid sunt deosebit de mici. Pentru reducerea frecărilor, piesele în mișcare, care se găsesc în contact cu inelul "O", trebuie să aibă o rugozitate foarte mică. În general, aceste piese sunt pistoanele, tijele pistoanelor, tijele robinetelor etc.

Etanșarea pistoanelor pentru presiune înaltă (20 kbar) poate fi realizată tot prin metoda Bridgman (fig. 10). Capul pistonului, în formă de ciupercă, este confecționat dintr-un oțel dur și este sprijinit pe un set de garnituri din cupru, între care este plasată o garnitură din teflon, sprijimită la rândul său, pe o

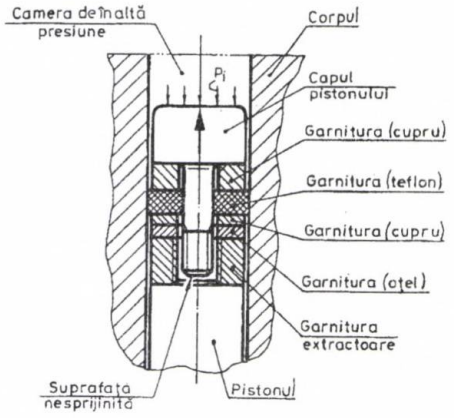


Fig. 10

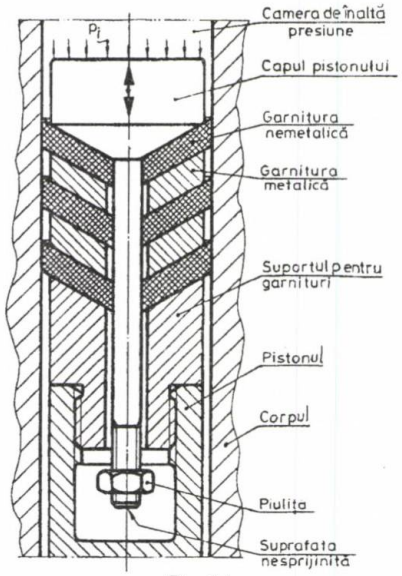


Fig. 11

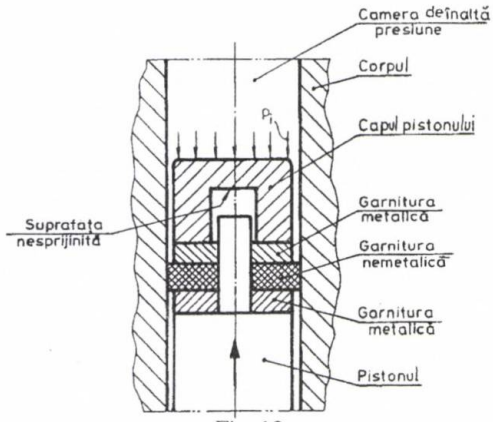


Fig. 12

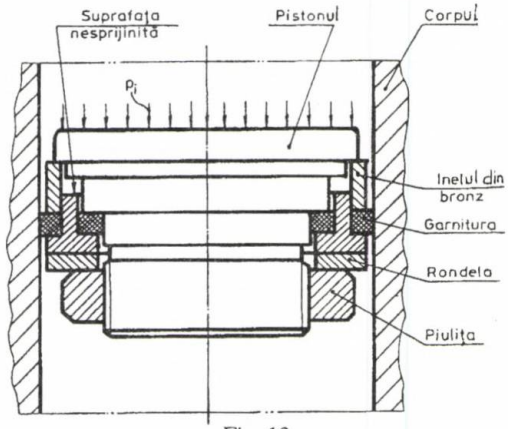


Fig. 13

garnitură din oțel moale și alta confecționată din oțel, cu duritate mare. Tot setul de garnituri se sprijină pe piston, iar capul pistonului, în formă de ciupercă, are tija nesprijinită, pentru a-i permite deplasarea odată cu creșterea presiunii. Tija este filetată, pentru a putea extrage capul pistonului cu setul de garnituri. De remarcat că mișcarea, comandată din exteriorul camerei de presiune, este posibilă numai într-un singur sens. Pentru ca mișcarea să poată fi comandată - din exterior - în ambele sensuri este recomandată varianta din figura 11. Garnitura este conică, formată din inele alternate din alamă, piele sau diferiți polimeri, strânse cu șurub între capul pistonului și suportul pentru garnituri. Etanșarea este asigurată prin efectul Bridgman, produs prin faptul că tija este nesprijinită și permite comprimarea progresivă a garniturilor. Sistemul funcționează bine până la 10 kbar.

Pentru presiuni de peste 10 kbar, este recomandată soluția tehnică de etanșare prezentată în figura 12. Capul pistonului și pistonul propriu-zis comprimă două garnituri din alamă, între care se găsește o garnitură din teflon. Pentru presiuni mai mari, alama va fi înlocuită cu oțelul. Se distinge că etanșarea are la bază tot efectul suprafeței nesprijinite.

Pentru etanșarea pistoanelor mari (de exemplu cele ale amplificatoarelor hidraulice), poate fi utilizată o garnitură obișnuită sau o etanșare bazată pe principiul suprafeței nesprijinite, ca în figura 13. Etanșarea este asigurată prin strângerea piuliței, iar suprafața nesprijinită este calculată în funcție de presiunea maximă de lucru și de caracteristicile fizico-mecanice ale garniturii. Inelul din bronz este utilizat pentru micșorarea frecării.

Racordurile pentru înaltă presiune

Transmiterea presiunii prin intermediul unui fluid, de exemplu de la o pompă de mână până la un amplificator hidraulic și, de acolo, într-o cameră pentru înaltă presiune (barocameră), impune utilizarea unei tubulaturi racordate la elementele și componentele sistemului.

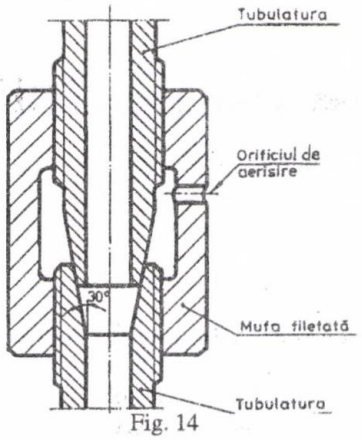


Fig. 14

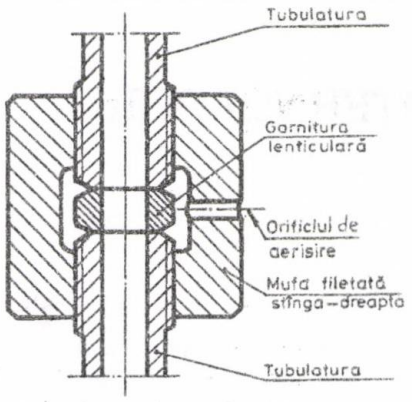


Fig. 15

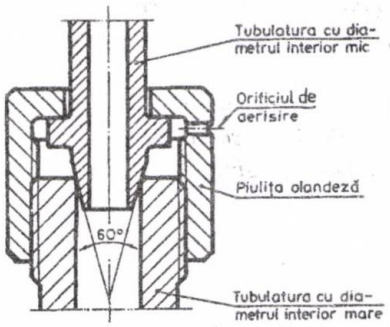


Fig. 16

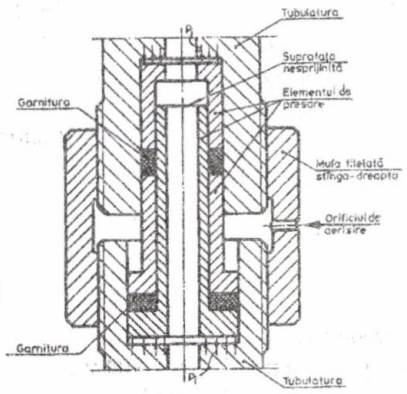


Fig. 17

Până la presiunea de 1 kbar, poate fi utilizată tubulatura din cupru 6x2,25 mm, care are marea calitate de a fi deosebit de uşor de prelucrat. Pentru presiuni mai mari de 1 kbar şi până la 10 kbar, tubulatura se realizează din oţel, are diametrul interior de 0,1.....2,0 mm, grosimea sa de perete fiind determinată prin calcul.

Racordarea tubulaturii pentru presiune înaltă poate fi realizată ca în figurile 1 şi 4. Racordarea prin sudare cu alamă sau lipire cu argint nu poate fi utilizată la presiuni mai mari de 3 kbar şi această limită de presiune nu poate fi atinsă fără adoptarea unor soluţii speciale de îmbinare, dintre care, cea mai simplă este mufa (manşonul).

Pentru racordări demontabile, care necesită o asamblare rapidă şi frecventă, poate fi utilizată mufa filetată, în construcţie adaptată presiunilor înalte şi diametrelor mici ale tubulaturii, ca în figura 14. Trebuie remarcat faptul că cele două capete ale tubulaturii, care trebuie îmbinate, sunt prinse cu filet şi apoi prin sudură, cu două elemente care permit îmbinarea şi etanşarea pe con. Aceste două elemente terminale sunt presate cu ajutorul mufei, care, în mod obligatoriu, trebuie să fie prevăzută cu un orificiu pentru aerisire (dacă nu ar exista acest orficiu, atunci mufa ar exploda, în condiţiile în care etanşarea pe con ar fi imperfectă). O variantă a acestui mod de racordare a tubulaturii este prezentată în figura 15, între capetele ţevilor fiind intercalată şi presată o garnitură metalică lenticulară.

Racordarea unor tubulaturi, cu diametre (foarte) diferite, poate fi realizată ca în figura 16. De remarcat că deschiderea conică optimă este de 60^{o}.

Dacă racordurile prezentate anterior pot fi utilizate până la 10 kbar, racordurile cu etanşare Bridgman sunt garantate până la presiunea de 20 kbar (fig. 17), însă, din păcate, numai tubulaturile cu diametre mari permit această construcţie ca soluţie tehnică.

Bibliografie

1. CRISTEA, V., Etanşări, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1973
2. SOROHAN, M., Introducerea în fizica şi tehnica presiunilor înalte, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977
3. HUSEIN, Gh. şi TUDOSE, M., Desen tehnic, Ed. Didactică şi Pedagogică, 1974
4. BRIDGMAN, P.W., The Physics of High Pressure, Londra, G. Bell and Sons Ltd., 1958
5. BRIDGMAN, P.W., Studies in Large Plastics Flow and Facture. New York, 1952
6. WHITE, W.B., Research Techniques for High Pressure and High Temperature , Ed. Gene C. Ulmer, Berlin, New York, Springer-Verlag, 1971
7. KULIN, M., Contribuţii la studiul efectelor gheţii în componentele tubulare ale instalaţiilor tehnologice (teză de doctorat) Ploieşti, 1997

Intrat în redacţie: 11.11.1997

BIOTEHNOLOGIE

Procese metilante - XIII

C.Z.: 577.1

These paper presents methylative processes at the nitrogen atom level with respect to the basis quaternary metabolism (C,H,O,N).

Are discussed the interesting situation of the hybride methylation (i.e. to the nitrogen atom to the arylic structures to forme the methylene bridges necesary for ring closure). Are also presented the nitrogen methylative process who stabilizes the acridonic structure against an aromatic one stabilized by the chelatic-crown effect.

Finally, these paper presents the quaternary possible origin of an azo-ternary compound (tetra-methyl-putresceine). N-dimetil-amino-choline, eserine and eseramine structures are also commented for their methylative origins.

Producerea derivaților metilanți ai compușilor cuaternari (C,H,O,N) cu inserția grupei C_1 la atomul de azot este așa cum am mai arătat o problemă care aparține domeniului metabolic al aminoacizilor.

Există desigur și situații notabile în care această, să-i zicem , regulă este contrazisă drastic așa cum este de exemplu cazul denumit de noi al "azoflavonelor" și etil-azoflavonelor" [1]. În această situație prezența grupei $-CH_3$ având tocmai funcția de a conserva structura azotată de tip flavonic.

Cu toate acestea, cele mai frecvente situații de metilare la azot a compușilor cuaternari are, într-un fel sau altul, o legătură destul de puternică și vizibilă cu metabolismul aminoacidic. Cazurile sunt așa de numeroase încât simpla enumerare ar constitui un efort impresionant. Unele dintre acestea sunt însă remarcabile prin anumite trăsături particulare în spatele cărora se recunosc proprietăți chimice dintre cele mai banale, însă controlate, interpretate și realizate de către biosisteme în moduri dintre cele mai originale și care ne dezvăluie, de multe ori, foarte interesantele rațiuni ale organizării biosistemelor.

În acest sens în figura 1 sunt prezentate câteva dintre cele mai interesante exemple de procese metilante legate de metabolismul aminoacidic.

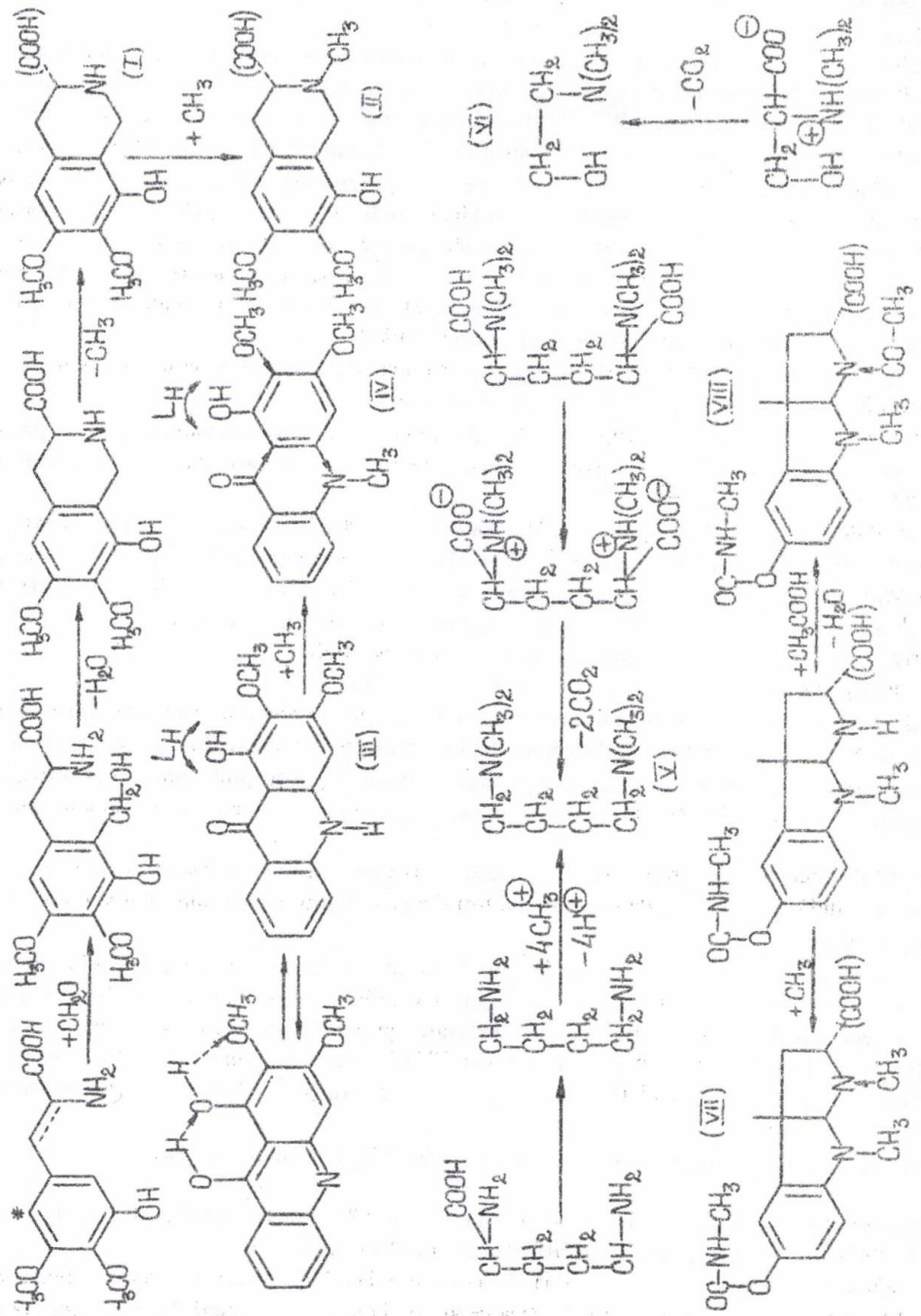
Compușii din figura 1 sunt, în ordinea prezentării lor grafice, următorii: (I)-anhalamină și (II)-anhalidină (ambele din Anhalomium lewinii); (III)-xatotoxolina și (IV)-N-metil-xantotoxolină (ambele produse de Evodia xanthoxyloides); (V)-tetrametil-putresceină (din Hyicianus reticulatus și muticus); (VI)-di-metil-aminocolină (din alcaloizii cassainã și assaidină, (VII)-eserina și (VIII)-eseramina (ambele produse de Physostigma venenosum).

Primii compuși, anhalamina - (I) și anhalidina-(II), ar putea fi priviți ca cei doi termeni mai importanți ai unui proces metilativ de tipul: (I) + CH_3^+ ——> (II) + H^+

În egală măsură însă cei doi compuși ar putea fi și rezultatul a două procese paralele de tipul celui arătat în figura 1, dintre care unul începe cu aminoacidul aromatic din figură iar celălalt cu derivatul N-metilat al aceluiași aminoacid aromatic.

În privința aminoacidului aromatic la care ne referim facem specificația că forma sa metilată la gruparea -OH fenolică, el există, de asemenea, în același taxon ca și compușii (I) și (II), ceea ce, desigur, vine în sprijinul schemei biosintetice avansate de noi. De altfel, aminoacidul trimetoxilic nu este singurul cunoscut, în mod egal fiind cunoscut și derivatul N-metilat.

Înainte însă de a considera posibilă calea metabolică de sinteză a compușilor (I) și (II) este necesar să se facă precizarea că acest compus (aminoacidul aromatic trifenolic dimetoxilat) constituie punctul de întâlnire al metabolismului ternar de bază (C,H,O) cu molecula de NH_3 și trecerea datorită acesteia la metabolismul cuaternar de bază. Ceva mai mult, este vorba despre o parte specială și specifică a metabolismului ternar, adică metabolismul ligninic.



Facem precizarea că aminoacidul aromatic în cauză (marcat în figura 1 printr-un asterisc) provine dintr-un acid carboxilic nesaturat (linia punctată marchează locul legăturii duble) din care s-a format prin adiția unei molecule de amoniac. Dacă vom considera cele trei grade ale evoluției compușilor ligninici așa cum am arătat deja mai mult [2] vom observa că acest compus este inscriptibil în gradul (III) de evoluție a compușilor ligninici. De asemenea, reținem în treacăt faptul că acidul aflat în gradul I de evoluție ar fi condus prin adiția unui mol de amoniac la tirozină, aminoacid aromatic pe care evoluția tuturor biosistemelor l-a considerat cu toată seriozitatea incluzându-l în categoria aminoacizilor codificabili.

Chiar dacă sinteza actuală a tirozinei nu mai are loc pe această cale (din rațiuni asupra cărora pentru moment nu insistăm) apariția sa pe această cale, cel puțin, în cadrul metabolismului vegetal, mi se pare extrem de probabilă și credem că acest subiect ar merita o cercetare mai aprofundată.

În fine, revenind la chestiunea de fond, sinteza compusului N-metilant, va trebui să răspundem la o primă și nu chiar banală întrebare:

Care este motivul pentru care consumul care conține trei grupe -OH fenolice are numai două metilante și nu toate trei, sau de ce nu rămân toate trei nemetilante?

Pentru a proceda sistematic este necesar să considerăm în primul rând oportunitatea sau inoportunitatea procesului metilant al grupelor fenolice. În forma clasică a structurii unui compus ligninic aflat în gradul III de evoluție ar fi trebuit ca dintre cele trei grupe -OH fenolice succesive să fie metilate numai cele două extreme. Cu alte cuvinte, compusul ar fi un izomer bizar în raport cu acest principiu. Totuși, dacă ținem seamă de faptul că acest compus de origine ligninică părăsește acest metabolism este normal să se admită faptul că, pe calea procesului metilant, care îi este caracteristică, acest compus ar avea tendința unei metilări totale a grupelor sale -OH fenolice pentru a-și elimina din structura sa caracterul foarte reducător specific acestei structuri pirogalolice. Dacă aceasta este situația, apare întrebarea, de asemenea, logică: pentru care motiv totuși, una dintre grupele -OH fenolice marginale nu este metilată sau este demetilată (această ultimă situație părându-mi-se cea reală)?

Altfel spus, pentru care motiv sinteza compușilor (I) și (II) pornește de la un aminoacid trifenolic dimetilat astfel încât compusul să apară efectiv ca monofenolic?

Și cu toate acestea, existența grupei fenolice libere constituie o necesitate stringentă a procesului sintetic în sensul că prezența ei se găsește la originea unei reactivități care face posibilă desfășurarea sintezei compusului.

În mod concret este vorba de faptul că, dacă în structura heterociclului așa cum apare el în structura finală a compusului (I) și (II), originea grupei $-CH_2-CH_2-$ prin care grupă $>NH$ ($>N-CH_3$) se leagă de nucleul benzenic, este explicabilă prin apartenența sa la catena laterală aminoacidică, puntea metilenică prin care se leagă atomul de azot de același nucleu benzenic, apare ca "suplimentară".

În orice caz, problema care se pune în această situație este dublă.

Un prin aspect îl constituie originea acestui atom de carbon.

Cel de al doilea ține de mecanismul apariției acestei grupe. Oricum am privi însă aceste chestiuni este limpede că această punte $-CH_2-$, suplimentară față de molecula aminoacidică precursoare constituie consecința unui proces de sinteză care adaugă structurii o unitate C_1. Am putea afirma (și o facem) fără teama de a greși, că, de fapt, în această situație ne găsim în prezența unui proces din categoria proceselor metilante.

Raționând în termeni generali ai sintezei chimice organice gruparea $-CH_2-$ar putea avea o singură origine, ea provenind dintr-o moleculă de aldehidă formică (sau din molecula unui derivat al ei cum ar fi acidul tetrahidrofolic).

În mod teoretic, sau mai exact vorbind în mod aritmetic, și fără a ține cont de vreo circumstanță corectă de reacție, introducerea moleculei CH_2O ar putea avea loc pe două căi: a. Reacția cu grupa - NH_2 prin formarea structurii $-NH-CH_2-OH$ urmată de eliminarea grupei -OH a acestei structuri cu un atom de hidrogen aflat la nucleul benzenic; b. Reacția grupei CH_2O cu nucleul benzenic și formarea aceleeași structuri $-CH_2-OH$, însă legată la nucleul benzenic, și eliminarea grupei -OH a acestei structuri cu unul din atomii de H a grupei $-NH_2$.

Considerarea primei scheme, care presupune adiția CH_2O la gruparea $-NH_2$ ridică următoarele probleme:

1. Procesul este destul de greu de controlat, un exces de CH_2O (altfel inevitabil în mod obișnuit) ar conduce la formarea unei structuri amino-*di*-hidroximetilice-N $(CH_2-OH)_2$.

2. Condensarea grupei -OH a grupei $-CH_2-OH$ cu atomul de H al ciclului benzenic ar putea avea loc în două poziții (existând doi asemenea atomi) ceea ce ar conduce la doi izomeri. În plus, lungirea catenei cu încă un atom de carbon scade probabilitatea adoptării unei configurații sterice adecvate desfășurării procesului, necesitând o intervenție și un control mult mai sever al biosistemului. Adică un efort sintetic informațional superior.

Susținem existența unui principiu al intervenției minime conform căruia biosistemele, în cadrul proceselor sintetice, adoptă linia de conduită cea mai simplă, astfel încât să se urmeze calea cea mai simplă a procesului sintetic. Perfecțiunea fenomenelor naturale este simplitatea. Chiar și redundanța este condiționată de simplitate.

În ceea ce privește cea de a doua schemă (cea redată în figura 1) aceasta ține seamă de faptul că introducerea unei grupe CH_2O ca substituent al nucleului apare ca posibilă numai în condițiile în care are loc o amplificare a reactivității acestuia.

În mod concret, în cazul de față: în poziția *orto* a unei grupe fenolice $-OH_3$ grefarea unei catene $-CH_2-OH$ este un proces bine cunoscut (și pe care biosistemul are toate motivele să-l folosească, nu să-l evite).

Tot atât de binecunoscut rămâne faptul că substituirea atomului de H al grupei -OH fenolice (cu -CH_3 cum se întâmplă în majoritatea compușilor naturali) stinge definitiv această reactivitate reducând nucleul benzenic la condiția sa originară dinaintea substituirii atomului său de H prin gruparea -OH fenolică. Iată rațiunea pentru care molecula conține acest oxidril fenolic liber. Aceasta este o condiție a mecanismului de reacție al introducerii grupei -CH_2- în structura finală a compușilor (I) și (II).

O altă dovadă indirectă a corectitudinii acestui raționament este și faptul că gruparea -CH_2 - se fixează aici și nu în poziția marcată prin asteriscul cu care individualizăm compusul în figura 1.

În fine, condensarea grupei -CH_2-OH cu grupa -NH_2 prezintă în afara avantajului compatibilităților sterice și pe acela de a constitui un caz tipic, clasic, de o asemenea condensare, înscriindu-se pe linia manifestării normale a reactivității acestor grupe funcționale (vezi și sinteza acidului 7,8-dihidropteroic).

Nu ar fi exclus ca această închidere a ciclului să găsească facilități suplimentare de reacție în forma amfionică a structurii amino-acidice, astfel încât grupa -NH_3^+ să fie un agent mai energic de extragere a grupei -OH- din structura catenei -CH_2-OH.

În acest sens este foarte posibil ca procesul decarboxilării să survină imediat după încheierea procesului ciclizării, după care va surveni metilarea.

Considerând cele spuse în legătură cu formarea punții metilenice ca element ciclizant, credem că acești compuși ar putea fioo considerați drept kripto -N-*di*-metilici și afirmă că ei sunt în realitate rezultatul a două procese metilante, care însă decurg (așa cum am arătat) după mecanisme diferite în acord cu natura acestor grupări (respectiv o grupare -CH_3 nesubstituită și una substituită -CH_2-Ar).

Următorii doi compuși constituie ca și primii o pereche de termeni ai unui proces metilant, compusul (III) fiind precursorul compusului (IV) prin intermediul unui proces metilant. Ecuația procesului ar putea fi în acest caz de tipul:

$$(III) + CH_3^+ \longrightarrow (IV) + H^+$$

Ceea ce este interesant în cazul acestor compuși este faptul că ei sunt derivați ai unui aminoacid aromatic necodificat și care se regăsesc în diverse procese metabolice. Este vorba de acidul antranilic sau *orto*-aminobenzoic. Să facem observația că acest aminoacid cu toate că nu este un α-aminoacid și cu toate că nu este din categoria aminoacizilor codificabili, el participă totuși la realizarea anumitor L_p, însă numai când acestea fac parte din structurile unor antibiotice, fapt care pledează pentru ideea că acidul antranilic a fost considerat inițial drept amino-acid peptidic, pentru ca în etapele superioare ale evoluției să se renunțe la el.

Ca un act de memorie ancestrală a metabolismului aminoacidic acidul antranilic a fost menținut în sinteza unor antibiotice.

Interesant, de asemenea, faptul că izomerul *para*, adică acidul *para*-aminobenzoic a cărui structură se îndepărtează și mai mult de cea α-aminoacidică este participantă terminal al unei structuri polipetidice și participă la formarea unei L_p în cadrul unui grup de cofactori (familia acidului folic) responsabili chiar de medierea proceselor metilante. Deosebit de interesantă rămâne absența izomerului *meta* din metabolismul aminoacidic.

Cu atât mai ciudat apare faptul cu cât pentru un aminoacid aromatic având structură aminoacidică tipică (la care funcția -CH$\langle^{COOH}_{NH_2}$ s-a separat de radicalul fenilic) așa cum este tirozina, izomerul *meta* este cunoscut în stare de component peptidic (rar e drept), în stare liberă, ca și în starea unei dicetopiperazine cu serina (acest compus fiind precursorul gliotoxinei).

Așa cum se poate observa din figura 1 compușii (III) și (IV) sunt derivați acridonici. De altfel în cazul compusului (III) acest lucru a și fost pus în evidență printr-un contur punctat care limitează zona antranilică a acestei structuri.

Sinteza compusului de bază, compusul (III), prevede (în concepția noastră) următoarele etape mai importante:

1. Acidul antranilic, prin gruparea -COOH acilează nucleul benzenic polihidroxilic. Procesul are loc între două grupe -OH fenolice libere.

2. Grupa fenolică -OH liberă atacă grupa NH_2 și se elimină cu un atom de hidrogen al acesteia (evident sub formă de apă).

Cele două procese sunt marcate prin săgeți care pornesc de la reactant spre substrat. Inelul aromatic

polifenolic este de fapt o structură floroglucinică de origine acetogeninică în care se introduce ulterior procesului primar de sinteză cea de a patra grupare fenolică -OH, devenită ulterior $-OCH_3$ prin metilare.

Acest fapt este și el marcat printr-o săgeată. Prezența celor trei grupe fenolice vecine (cu structură izoligninică) ar putea explica o anumită amplificare a reactivității celei de a patra grupe -OH (cea care se elimină cu atomul de H al grupei NH_2).

Metilarea celor două grupe -OH fenolice prezintă în mod cert o funcție antichinonică (anti-oQ pentru grupa de sus și anti-pQ pentru grupa de jos).

Formarea compusului (IV) din compusul (III) pe calea unui proces metilant la azot are în concepția noastră, funcția de interdictor al procesului migrației prototrope transanulare (a atomului de H de la grupa -NH- la grupa CO) și deci de menținere a structurii acridonice.

Dacă procesul acestei izomerizări s-ar produce (și el are loc în realitate) compusul ar fi stabilizat printr-o structură chelatică de tip coroană [4] așa cum se poate observa din figura 1.

În privința L_H atât în compusul (III) cât și în compusul (IV) aceasta se poate stabili atât între atomul de H al grupei -OH fenolice libere și atomul de oxigen al grupei CO și între acest atom de H și cel de oxigen al grupei $-OCH_3$ din poziția *orto*.

În figura 1 acest lucru a fost marcat de o săgeată amficefală arcuită ale cărei vârfuri privesc în direcțiile celor doi atomi de oxigen.

Deasupra acestei săgeți se află marcat simbolul legăturii de hidrogen, L_H.

Următorul compus metilat, *tetra* metilputrescenia este remarcabil în primul rând prin gradul său deosebit de avansat de metilare. El conține legate cei doi atomi de azot maxim posibil de grupe *metil*, adică patru și în același timp exact atâtea câte grupe metilen sunt între cei doi atomi de azot.

Se consideră compusul de bază, putrescenia, ca un derivat al arnitinei (printr-un proces decarboxilativ binecunoscut). Ornitina este un aminoacid cunoscut pentru participarea la structura unor antibiotice de tip ciclopeptidic (decapeptide, de exemplu), dar care nu a fost inclus în categoria aminoacizilor codificabili. Omologul ei superior, conținând cu o grupare $-CH_2-$ mai mult, adică lizina (din care provine în mod decarboxilativ cadaverina) este însă nu doar un aminoacid codificabil dar și implicat în numeroase procese metabolice probiotice.

Iată o diferență pe care evoluția biosistemelor o face deși în cazul altei perechi de aminoacizi omologi (am numit aici perechea acid aspartic - acid glutamic) o asemenea discriminare evolutivă nu are loc.

Formarea compusului (V) pe calea proceselor metilante ridică unele probleme pe cât de interesante pe atât de dificil de înțeles.

Asupra felului în care se desfășoară procesele N-metilante ar fi posibile mai multe ipoteze.

1. Putresceina formată din ornitină ar suferi un proces omogen de metilare.

2. Ornitina ar suferi un proces N-*di*-metilant la gruparea $-NH_2$ aminoacidică, urmând apoi decarboxilarea și procesul N-*di*-metilant la cealaltă grupă amino (sau din contră).

3. Tetra-metilputresceina ar apare în urma unui proces dublu decarboxilativ al acidului *n*-hexan-1, 6-dioic-2,5-N-*di*-metil-aminic.

Evident, procesul ar decurge cu mai multă ușurință considerând forma *di*-amfionică a acestui compus. Este foarte adevărat că un asemenea compus (acid 2,5-diamino-*n*-hexan-1,6-dioic) nu este comunicat încă (sau poate nu avem cunoștință despre aceasta), dar existența sa ar fi de natură să explice sinteza tetra-metilputresceinei via derivatul betainic.

Deosebit de interesant apare și compusul (VI) derivatul N-di-metil al colaminei, a cărui origine în betainâ serinei nu are nimic surprinzător. Am prezentat acest exemplu deoarece aminoacidul de bază, serina este un hidroxi-metil-glicol și se și formează din acesta pe calea condensării aldolice cu formaldehida. Procesul este tot un adaos de unitate C_1, adică în esență unul metilant.

Spre deosebire de cazul compușilor (I) și (II) unde gruparea $-CH_2-OH$ reacționa cu atomul de azot formând o punte, aici, tocmai datorită metilării totale a azotului (și deci a rolului interdictiv al acestei metilări) procesul nu mai are loc.

De altfel acestui curs al reacției i-ar fi nefavorabilă și tensiunea de ciclu, care ar dirija procesul spre un curs dimeric sau linear polimeric.

În mod global acest compus prezintă particularitatea interesantă de a fi format, în ceea ce privește atomii de carbon, numai din unități C_1.

Gruparea CH_2 legată de atomul de N provine dintr-o unitate C_2 (scindată în două unități C_1 în cursul procesului decarboxilativ, întocmai ca în procesul ancestral metanogenetic), celelalte sunt însă unități C_1 dintru - început.

Compușii (VI) și (VII), derivați ai unui precursor comun din care se vor forma prin intervenția unor fragmente C_1 (compusul VI) și C_2 (compusul VII) constituie o pereche interesantă în sensul celor discutate în cazul compusului (V). Altfel spus, constatăm o metilare a azotului indolic urmată de una (căreia îi constatăm și alternativa acetilării) la nivelul azotului aminic. Compușii au o origine triptofanică evidentă. Interesantă rămâne poziția grupei metilice din poziția β a nucleului indolic. În acest sens există două posibilități:

1. Hidroxi-triptofanul (N-metil-carbamilat sau nu) a suferit un proces metilativ în poziția β. În acest fel a fost eliminată legătura dublă. Dacă în poziția α a intrat o grupă -OH aceasta s-a eliminat sub formă de H_2O cu un atom de H al grupei NH_2 (α-aminice).

Astfel s-a închis al doilea heterociclu. Dacă în poziția α a nucleului pirolic a intrat un atom de H, închiderea celui de al doilea heterociclu nu a putut avea loc decât pe calea unei dehidrogenări.

Decarboxilarea (eliminarea unei unități C_1) ca și grefarea la atomul de N (α-aminic) a grupei metil sau a unității C_2 au avut un efect net interdictiv în raport cu o eventuală formare a unei structuri dicetopiperazinice, așa cum se produce în cazul sintezei sporidesminelor.

Să mai subliniem că gruparea metilică din poziția β-indolică este în cazul sporidesminelor înlocuită când cu gruparea -OH când cu atomul de Cl.

Pentru compusul (VI) constatăm prezența a trei metilări la atomii de azot și una la carbonul nucleului indolic.

M. Zamfir

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 8, 1995, p. 778
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 3, 1994, p. 287
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 4, 1995, p. 397
4. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **49**, nr. 2, 1998

Expoziție Internațională

"Performanță în chimie" 1999

București 16-19 martie 1999

Sala Palatului

Documentare

CHIMIE ORGANICĂ

Oxidarea aerobică eficientă a isobutanului la alcool *t*-butilic cu N-hidroxiftalimida combinată cu specii Co(II). S-a realizat cu succes oxidarea aerobică cu selectivitate mare a isobutanului la alcool *t*-butilic prin utilizarea unui catalizator radical, N-hidroxiftalimida (NHPI) în prezența sării de Co(II) în condiții relativ blânde. Oxidarea isobutanului cu NHPI combinat cu $Co(acac)_2$ la o presiune a aerului de 10 atm în benzonitril la 100°C duce la obținerea alcool *t*-butilic cu randament mare (84%) împreună cu acetonă (13%). Reacția este, totuși, continuată via extragerea hidrogenului din isobutan de către radicalul ftalimidooxil (PINO), care pare a fi cheia speciilor active. Formarea acetonei se poate explica prin β-scindarea parțială a radicalului *t*-butil, generat din descompunerea redox a *t*-butil hidroperoxidului de către ionul de cobalt. Butanii alchil substituiți și pentanii sunt mai greu de oxidat selectiv în aceste condiții datorită degradării ușoare în fragmente mici, ca rezultat al formării de radicali alcoxil intermediari.

SAKAGUCHI, S., KATO, S., IWAHAMA, T. și ISHII, Y., Bull. Chem. Soc.. Jpn. , **71**, nr. 5, 1998, p. 1237

C.C.-A.

DETERGENȚI

Sinteza și proprietățile active de suprafață ale alchiletercarboxilaților. Se descrie sinteza alchiletercarboxilaților care constituie o nouă generație de agenți activi de suprafață anionici. Pentru sinteza acestor produși la uzina chimică Raskita din Polonia se pornește de la acid cloroacetic - soluție apoasă, leșie de sodă și alcool laurilic cu diverse grade de oxietilare. Sunt prezentate rezultatele obținute la scară mare de laborator și concentrațiile etoxilatului liber. S-au evaluat proprietățile active de suprafață ale compușilor obținuți cât și ale sărurilor de sodiu, potasiu și de etanolamine și formele acide.

STRZYZ, B., DUDYCZ, R., NOWICKA, M și DLUGOSZ, K., Przemyst Chemiczny, **77**, nr. 7, 1998, p. 258

C.C.-A..

CATALIZĂ

Concepte tehnice pentru reciclarea catalizatorilor omogeni. Catalizatorii omogeni ai metalelor de tranziție vor fi folosiți în industrie numai dacă se va garanta costul reciclării aproape complete. Această restricție se poate realiza prin utilizarea de tehnici în două faze lichid-lichid în care catalizatorul se află într-o fază lichidă și produsul în alta. În articol se prezintă o sinteză generală a diferitelor propuneri pentru realizarea tehnică a recuperării catalizatorilor omogeni rezultați din diferite tipuri de reacții industriale.

BEHR, A., Chemie Ingenieur Technik, **70.**, nr. 6, 1998, p.685

C.C.-A

ECOCHIMIE

Speciile de arsen în probele marine. Arsenul apare în apa marină în forme predominant organice, în concentrații de circa 1-2 μg/L. Această concentrație este mai mare decât a celorlalte metale și semimetale toxice. Organismele marine au făcut față substanțelor chimice organice bogate în arsen prin transformarea arsenului anorganic într-un șir de compuși organoarsenici esențiali netoxici. Se face trecerea în revistă a diversității speciilor de arsen rezultate, găsite în probele marine împreună cu o enumerare a metodelor analitice pentru determinarea lor. Se discută, de asemenea, relevanța formelor chimice de arsen biodisponibile în organismele marine. Lucrarea a fost prezentată la cel de-al 14-lea Simposion Internațional "Chimia Mării Mediterane", care a avut loc la Primasten, Croația, în mai 1996

FRANCESCONI, A.K. și EDMONDS, S.J., Croatica Chimica Acta, **71**, nr. 2, 1998, p. 343

C.C.-A.

PROTECȚIA MEDIULUI

Compararea descompunerii catalitice a oxidului de dinitrogen și monoxidului de nitrogen peste zeoliții de Cu/ZSM-5 și Cu/Y. S-a întreprins un studiu comparativ al descompunerii NO și NO_2 peste zeoliții de Cu/ZSM-5 și Cu-Y cu diverse cantități de Cu în domeniul de temepratură de 523-823 K. Graficul Arrhenius al descompunerii NO tinde spre nivelul de peste

773 K, în timp ce descompunerea N_2O a fost liniară. S-a notat că reactivitatea descompunerii N_2O a crescut mult mai brusc decât descompunerea N_2O cu creşterea nivelului de cupru - schimbător de ioni. Sunt prezentate implicaţiile rezultatelor mecanismului de reacţie. Suplimentar, s-a măsurat absorbţia NO pe Cu/ZSM-5 şi Cu/Y prin IR la 173-373 K şi rezultatele obţinute au fost comparate cu rezultatele descompunerii catalitice. S-a dovedit că zeolitul de Cu / ZSM-5 este mai activ decât Cu/Y.

WANG, J., MIZUHO, H. şi MISONO, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **71**, nr. 4, 1998, p. 947

C.C.-A.

POLIMERI

Structura, dinamicile şi termodinamicile proteinelor globulare. Se descrie un model reţea de înaltă rezoluţie Monte Carlo pentru structura şi dinamicile proteinelor. Se prezintă interacţia dintre atomii combinaţi în termeni de potenţial statistic derivaţi din analiza regularităţii structurii găsite în structura cunoscută a proteinelor cu un singur domeniu globular. Sunt indicate aplicaţiile, domeniul de aplicabilitate şi posibilităţile de dezvoltare în viitor ale modelului. Se prezintă în detaliu rezultatele simulării ansamblului de fragmente din "fermoarul" leucinei din activatorul transcripţional GCN 4.

KOLINSKI, A., Polymery, **43**, nr. 6, 1998, p. 341

C.C.-A.

CHIMIE ORGANICĂ

Dezvoltarea şi perfecţionarea procedeelor de fabricare din dimetil (N-cianoimidodimocarbonat) pe bază de consideraţii teoretice. Pe baza unui studiu teoretic detaliat al reacţiilor dimetil N-cianoimidoditiocarbonat)-ului cu amine şi hidrazine independent de căile de sinteză, s-au elaborat metode pentru obţinerea clorohexidinei, lamtidinei şi alfuzosinei. Prin aplicarea studiului teoretic s-a sintetizat printr-o simplă modificare clorohexidina cu o creştere apreciabilă a randamentului.

REITER, J. şi PONGÓ, L., Magy. Kém. Sapja, **53**, nr. 7, 1998, p. 334

C.C.-A.

CHIMIE ANALITICĂ

Electrod amperometric bacterial pentru determinarea selectivă a concentraţiei ionului de amoniu. Se descrie un electrod amperometric bacterial pentru determinarea selectivă a concentraţiei ionului de amoniu din soluţii apoase diluate. Electrodul se bazează pe un senzor de oxigen depus pe un disc de platină. Funcţia ionului amoniu a senzorului se bazează pe o acoperire cu un strat bacterial care determină suprafaţa electrodului de oxigen. Acest amestec de biostrat de tulpini conţine bacterii de Nitrosomonas şi Nitrobacter, care în prezenţa oxigenului convertesc ionii de amoniu în ioni nitrat în două trepte. Baza elementului percepe următoarea micşorare a concentraţiei oxigenului rezultată din reacţie. Senzorul bacterial arată un răspuns linear la concentraţia amoniului în domeniul 10-100 µM. În lucrare se discută importanţa analitică a parametrilor electrodului. S-a investigat în detaliu dependenţa semnalului amperometric în grosimea biostratului. S-a constatat că explorarea cu microscopie electrochimică reprezintă instrument util în studiul performanţei electrodului bacterial.

HLIVA, P., KAPUI, J., CZAKÓ, L. şi NAGY, G., Magyar Kémiai Folyóirat , **104**, nr. 6, 1998, p. 223 nr. 7, 1998, p. 334

CELE 12 NUMERE ALE REVISTEI DE CHIMIE PE ANUL 1998 SUNT EDITATE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 100
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevna, Bucureşti,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344
Cititorii din străinătate se pot abona prin S.C. RODIPET SA. - P.O. BOX 3357,
fax. 0040-1-222.64.07 sau 222.64.39, telex. 11995 - Piaţa Presei Libere nr. 1, sect. 1, Bucureşti România

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

UN NUME PE CARE NU TREBUIE SĂ-L UITATI !

CHIMINFORM DATA

Editura *CHIMINFORM DATA* vă stă la dispoziție cu următoarele servicii de editare și tipărire pentru realizarea de :

- Reviste
- Cărți
- Broșuri
- Cataloage
- Materiale publicitare
- Pliante diverse
- Cărți de vizită
- Etichete
- Invitații
- Imprimate

Oferta noastră este bazată pe calitate, promptitudine și prețuri accesibile.

Așteptăm comenzile Dvs. la:

Calea Plevnei 139, sector 6, București, 77131, C.P. 12-202
Telefon: 40-(0)1 - 637 22 01; Fax: 40-(0)1 - 222 91 65
INTERNET: http://cdn-gw.pub.ro
e-mail: root@cdn - gw.pub.ro

S.C. "AZOMUREŞ" - S.A.

Târgu-Mureş

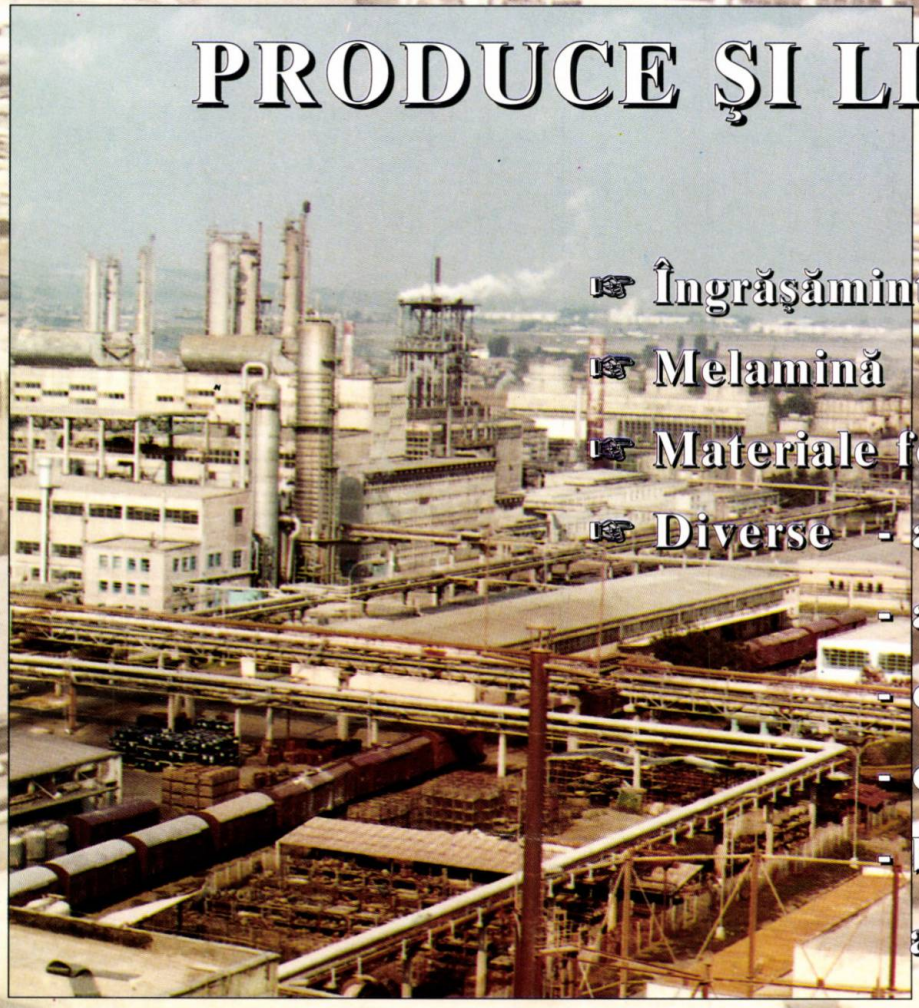
Str. Gheorghe Doja, nr. 300

Telefon: 065-25.37.00

Fax: 065-25.21.07

Telex: 65246; 65364

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ:



- ☞ Îngrăşăminte chimice
- ☞ Melamină
- ☞ Materiale fotosensibile
- ☞ Diverse
  - argon gazos şi lichid
  - azot gazos şi lichid
  - oxigen tehnic gazos
  - oxigen medicinal
  - bioxid de carbon alimentar

Pompe pentru lichide agresive din punct de vedere chimic, lichide incarcate cu particule si lichide cu vascozitate mare... acum intr-un singur nume... VERDER

VERDER ROMANIA S.R.L. satisface toate cerintele in domeniul pomparii.
Noi va oferim toate beneficiile Grupului European VERDER, cu 35 ani de experienta in pompe si ...mult mai mult. Pompele confectionate in fabricile noastre, insotite de expertiza tehnica, va pot oferi solutia tehnica ideala la toate problemele cu care va confruntati.
Toate acestea intr-o singura companie:

VERDER

VERDER Romania s.r.l.
Soseaua Viilor no. 79
Sector 5, Bucuresti, Romania
Tel.: 40 1-335 45 92
Fax: 40 1-337 33 92

A - Wien: 0222-8651074-0
B - Temse-Elversele: 052-46 23 55
CZ - Praha: 02-6603 21 17
D - Haan: 02129/9342-0
F - Eragny s/Oise: 01-34 64 31 11

GB - Leeds: 0113-222 02 50
N - Tistedal: 47-69 19 22 77
NL - Vleuten: 030-6779211
PL - Wroclaw: 071-72 61 58

CHIMINFORM DATA S.A.

E1446 FF
8 000000 661395

Septembrie 1998, vol. 49
Chem. Abs.
RCBUAU 49 (9)-1998
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

9 '98

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING - MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

OLTCHIM
ROMANIA

vă oferă:

PRODUSE CHIMICE:

policlorurã de vinil (suspensie şi granule);
oxoalcooli (octanol,n-butanol iso-butanol);
solvenţi cloruraţi (percloretilenã, tetraclorurã de carbon, clorurã de etil, metil cloroform);
hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi);
apã oxigenatã ;
polieteri, polioli;
produse fitosanitare pentru agriculturã (insecticide,fungicide, erbicide şi acaricide);
produse pentru tratarea seminţelor;
ambalaje COEx pentru pesticide (0,5; 1; 5 litri).

MATERIALE DE CONSTRUCŢII:

RAMPLAST 2000 - profile pentru ferestre şi uşi din PVC
OLTPAN - panouri tip sandwich (foaie de tablã + poliuretan)
PANPLAST - panouri din PVC

TÜV CERT ISO 9001 12 100 8304

OLTCHIM S.A.

Str.Uzinei nr.1; Rm.Valcea; 1000; ROMANIA
Tel: 050 /736101...5; Fax: 050 /735030; Telex: 48271; 48272

REVISTA APARE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

septembrie 1998
vol. 49, pag. 589-660
Chem. Abs.:
RCBUAU 49 (9) 589-660 (1998)
ISSN 0034-7752

9

COLEGIUL DE REDACŢIE :
PETRU FILIP (preşedinte); MIHAI FLORESCU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN; FLORIN T. BADEA; GEORGE BAIULESCU; OLIMPIU BLEJAN; ŞTEFAN DOGARU; PETER GLÜCK; IONEL HAIDUC; SILVIU ISTRĂTESCU; VALERIU V. JINESCU; GHEORGHIŢA JINESCU; DUMITRU MARGHITA; NELIA MIHĂILĂ; IOAN OPRIŞ; MARIUS PECULEA; NICOLAE POPOVICI; IOAN PREJMEREANU; CONSTANTIN ROIBU; WALTER SCHMIDT; SEVER ŞERBAN; FELICIA TURCU; RODICA VÎLCU; IOAN ZGÂIA

IOSIF TRIPŞA

CARMEN IOAN (redactor şef); AMELIA CONSTANTINESCU (corector);
MONICA BĂLUŢĂ (tehnoredactare computerizată)

C. TĂNĂSESCU, D. CIUPARU şi M. FLOREA	593-597	Deparafinarea uleiurilor cu solvenţi în prezenţa unor aditivi de deparafinare
MARGARETA SPĂTARU, CECILIA BOTEZATU şi V. LUPU	598-603	Purificarea soluţiilor apoase de adipat de hexametilendiamină pe cărbune activ
GRAZIELLA TURDEAN şi L. ONICIU	604-612	Influenţa solvenţilor organici asupra funcţionării biosenzorilor
T. ROŞU, ANCA NICOLAE, ANCA EMANDI şi MIRELA CĂLINESCU	613-617	Studiul unor combinaţii complexe ale Co(II) şi Cu(II) cu derivaţi ai hidrazinei
H. PAVEN.	618-623	Efecte reodinamice în compozite polimerice binare. I. Cuplajul morforeologic Π
T.C. RUGINĂ şi C. GHIRVU	624-631	Comportamentul suprafeţelor de siliciu în timpul chemosorbţiei unor gaze. I. Chemosorbţia pe suprafeţe de tip extrinsec
C. MIHAILCIUC.	632-637	Tensiunea electrică a ITIES, în circuit deschis tratată ca "potenţial mixt".I. Transferul simultan neafectat de difuziune a doi ioni prin ITIES. Expresiile pentru g^{m}_{ITIES} şi i_m în constante dependente de potenţial
C. LUCA şi IRINA CRINA ANCA SANDU	638-645	Cercetări privind influenţa solvenţilor utilizaţi în procesele de conservare activă asupra suporturilor picturilor vechi cu straturi de preparaţie.I. Compoziţia chimică, analiza termică şi studii IR ale suporturilor vechi din lemn moale
M. KULIN şi Al. PAVEL	646-650	Stand Frigogen privind hidrotermica experimentală a acumulărilor de gheaţă în instalaţiile tehnologice
M. ZAMFIR	651-658	Biotehnologie Procese metilante. XIV

Anunţuri 603, 623, 631, 637, 645 ♦ Cronică 612 ♦ Documentare 659 ♦

CONTENTS

C. TĂNĂSESCU, D. CIUPARU, M. FLOREA
Oils Dewaxing with Solvents in the Presence of Dewaxing Additives 593

MARGARETA SPĂTARU, CECILIA BOTEZATU, V. LUPU
Purification of the Hexamethylenediamine Adipate Aqueous Solutions on Active Carbon 598

GRAZIELLA TURDEAN, L. ONICIU
Organic Solvents Influence upon Biosensors Operation 604

T. ROȘU, ANCA NICOLAE, ANCA EMANDI, MIRELA CĂLINESCU
A Study on the Complex Combinations of Co(II) and Cu(II) with Hydrazine Derivatives 613

H. PAVEN
Rheodynamical Effects in Binary Polymer Composites. I. Morphological Coupling Π 618

T.C. RUGINĂ, C. GHIRVU
Silicon Surfaces Behaviour during Some Gases Chemisorbtion. I. Chemisorbtion on Extrinsec-Type Surface 624

C. MIHAILCIUC
A ITIES Eelctric Voltage in Open Circuit Treated as "Mixed Potential". I. Simultaneous Transfer, Unaffected by Diffusion, of Two Ions, by ITIES. The Expressions for g^{m}_{ITIES} and i_m in Constants Dependent on the Potential 632

C. LUCA, IRINA CRINA ANCA SANDU
Research on the Influence the Solvents Used in Active Preservation Processes Have upon Old Paintings Supports, with Preparation Layer. I. Chemical Composition, Thermal Analysis and IR Study of the Old, Soft Wood Supports 638

M. KULIN, AL. PAVEL
Frigogen Stand regarding the Experimental Hydro-Thermics of the Ice Accumulation in the Process Plants 646

M. ZAMFIR
Biotehnology. Methylating Processes. XIV 651

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

C. TĂNĂSESCU, D. CIUPARU, M. FLOREA
Le déparaffinage des huiles par solvants en presence des additifs de déparaffinage 593

MARGARETA SPĂTARU, CECILIA BOTEZATU, V. LUPU
La purification des solutions aqueuses d'adipate de hexamethylendiamine sur le charbon active 598

GRAZIELLA TURDEAN, L. ONICIU
L'influence des solvants organiques sur le fonctionnement des biosensors 604

T. ROȘU, ANCA NICOLAE, ANCA EMANDI, MIRELA CĂLINESCU
L'étude des combinations complexes des Co(II) et Cu(II) avec des dérivés de hydrazine 613

H. PAVEN
Les effets rhéodynamiques dans les composites polimeriques binaires. 618
I. Le couplage morphorhéologique Π.

T.C. RUGINĂ, C. GHIRVU
Le comportement des surfaces de silicium pendant la chémosorption des gases. I. La chémosorption sur les surfaces du type extrinsec 624

C. MIHAILCIUC
La tension électrique de ITIES dans le circuit fermé, traté comme " le potential mixt". I. Letransfert simultané monaffécté par la diffusion des deux ions par ITIES. Les expressions pour g^{m}_{ITIES} et i_m dans les constantes dépendantes du potentiel 632

C. LUCA, IRINA CRINA ANCA SANDU
Des recherches concernant l'influence des solvants utilisés dans les processus de conservation active sur les supports des peintures vieilles avec des couches de préparation. I. la composition chimique, l'analyse thermique et des études IR des supports vieux en bois mou 638

M. KULIN, AL. PAVEL
Stand Frigogen concernant l'hydrotermique expérimentale des accumulations de glace dans les installations technologiques 646

M. ZAMFIR
Biotechnologie. Des processus méthylantes. XIV. 651

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

C. TĂNĂSESCU, D. CIUPARU, M. FLOREA
Entparaffinierung der Öle mittels Lösungmittel im Beisein von Entparaffinierungszusatzstoffen 593

MARGARETA SPĂTARU, CECILIA BOTEZATU, V. LUPU
Reinigung von wässrigen Lösungen des hexamethylendiaminadipats auf Aktivkohle 598

GRAZIELLA TURDEAN, L. ONICIU
Einfluss der organischen Lösungsmittel auf die Funktionierung der Biofühler 604

T. ROȘU, ANCA NICOLAE, ANCA EMANDI, MIRELA CĂLINESCU
Studie zu den komplexen Verbindungen von Co(II) und Cu(II) mit Hydrazinderivaten 613

H. PAVEN
Rheodynamische Wirkungen in binären Polymerverbunden. I. Morphorheologische Kopplung Π 618

T.C. RUGINĂ, C. GHIRVU
Verhalten der Siliziumdioxydoberflächen während der Chemosorbtion von Gasen. I. Chemosorbtion an Oberflächen extrinsischer Art. 624

C. MIHAILCIUC
Elektrische Spannung A ITIES in offenem Kreis, behandelt als "Gemischtes Potential". I. Gleichzeitiger, nicht mit Diffusion behafteter Übergang von zwei Ionen durch ITIES. Die Ausdrücke für g^{m}_{ITIES} und i_m in vom Potential abhängingen Konstanten 632

C. LUCA, IRINA CRINA ANCA SANDU
Untersuchungen über den Einfluss der in den Aktivkonservierungsprozessen verwendeten Lösungsmittel auf die Unterlagen der alten Malerarbeiten mit Preparationsschichten. I. Chemische Zusammensetzung, Thermoanalyse und IR-Studien zu den alten Unterlagen aus Weichholz 638

M. KULIN, AL. PAVEL
Kühlstand über die experimentelle Hydrothermie der Eisakkumulationen in der technologischen Anlagen 646

M. ZAMFIR
Biotehnologie. Methylierende Prozesse. XVI. 651

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

CONSTANTIN TĂNĂSESCU
DRAGOŞ CIUPARU
MIRCEA FLOREA

Deparafinarea uleiurilor cu solvenţi în prezenţa unor aditivi de deparafinare

C.Z.: 665.542.3

The paper presents an experimental study on the influence some polyalkylmetacrylate or polyalkyl acrylate type paraffin removing additives haveupon the paraffin removal from oils, with solvents.

Six polymers or copolymers, differing in the average molecular masses, molecular masses dispersion, polymer lateral sites lenghts, styrene proportion, dilution degree, were used as paraffin removing additives.

The experimental results rendered evident the influence of the additive characteristics and concentration upon the filtration rate and the paraffin - removed oil yield. Thus was shown that this type of paraffin removing additives have a high efficiency if the molecular mass dispersion degree is higher than 6 and if the average number of carbon atoms in the lateral site is higher than 16.

Una din metodele de mărire a vitezei de filtrare şi a randamentului de ulei deparafinat, recomandate de literatură şi folosite industrial pe larg în ultimii ani, este realizarea procesului de deparafinare a uleiurilor cu solvenţi în prezenţa unor aditivi de deparafinare, numiţi şi aditivi de filtrare [1-3].

Cei mai răspândiţi aditivi de deparafinare, cu perspective largi de aplicare, sunt de tip polimeri, copolimeri sau amestecuri ale acestora, iar dintre ei, cei de tip polialchil metacrilaţi şi polialchil acrilaţi ocupă un loc important [4-6].

În această lucrare, prin observaţii asupra parametrilor procesului de deparafinare a uleiurilor cu solvenţi în prezenţa unor aditivi de deparafinare şi a fazei solide formate, s-a încercat găsirea unor corelaţii între caracteristicile aditivilor de deparafinare, concentraţia acestora în amestecul din care cristalizează faza solidă şi rezultatele procesului de deparafinare a uleiurilor cu solvenţi.

Partea experimentală

Materia primă utilizată a fost un ulei greu solventat (U_G) provenit dintr-un ţiţei parafinic din producţia curentă a rafinăriei PETROTEL SA Ploieşti.

Ca aditivi de deparafinare s-au folosit şase polimeri sau copolimeri sintetizaţi în acest scop în laboratorul de aditivi de la ICERP SA Ploieşti, notaţi cu simbolurile P_1-P_6.

Structura polimerilor a fost apreciată prin analiză cromatografică - metoda permeaţiei de gel - efectuată pe un cromatograf de lichide de înaltă performanţă -GILSON - care foloseşte ca efluent tetrahidrofuran şi detector de indice de refracţie.

Caracteristicile aditivilor de deparafinare P_1-P_6, folosiţi în studiul procesului de deparafinare a uleiurilor cu solvenţi, sunt prezentate în tabelul 1.

Solventul de diluţie şi de spălare folosit a fost un amestec de metil-etil-cetonă (MEC) şi toluen (T) de compoziţie: 50% masa MEC + 50% masa T. Experienţele de deparafinare au fost realizate într-o instalaţie pilot a cărei schemă este prezentată în figura 1.

Ing. CONSTANTIN TĂNĂSESCU şi ing. DRAGOŞ CIUPARU, Universitatea "Petrol - Gaze" Ploieşti, Facultatea de Tehnologia Petrolului şi Petrochimie; chim. MIRCEA FLOREA, ICERP SA Ploieşti

Tabelul 1

CARACTERISTICILE POLIMERILOR FOLOSIȚI ÎN STUDIUL DEPARAFINĂRII ULEIURILOR CU SOLVENȚI ÎN PREZENȚA UNOR ADITIVI DE DEPARAFINARE

Cod aditiv	**P_1**	**P_2**	**P_3**	**P_4**	**P_5**	**P_6**
Tip aditiv	copolimer stiren-metacrilat	copolimer stiren-metacrilat	poli-metacrilat	poli-metacrilat	copoli-mer stiren-acrilat	poli-metacrilat
Compoziție amestec monomeri, %masă						
- M - C_{10} (1	25,5	21,0	-	12,0	-	-
- M - C_{16-18} (2	59,5	62,5	100,0	88,0	-	100,0
- A - C_{18} (3	-	-	-	-	98,3	-
- stiren	15,0	16,7	-	-	1,7	-
Masa moleculară						
- M_w (4	167800	229100	312700	270600	38600	52300
- M_n (5	37700	33400	31300	46000	7000	5000
Raportul M_w/M_n	4,45	6,86	9,99	5,88	5,51	10,46
Nr.mediu atomi C în catena laterală, $\bar{c}$	14,5	15	17,4	16,5	18,0	17,4
Compoziție aditiv, % masă						
- polimer	35,0	34,0	32,9	60,0	60,0	50,0
- ulei diluție	65,0	66,0	67,1	40,0	40,0	50,0

1) metacrilat de decil
2) metacrilat de cetil și stearil
3) acrilat de stearil
4) masa moleculară medie gravimetrică
5) masa moleculară medie numerică

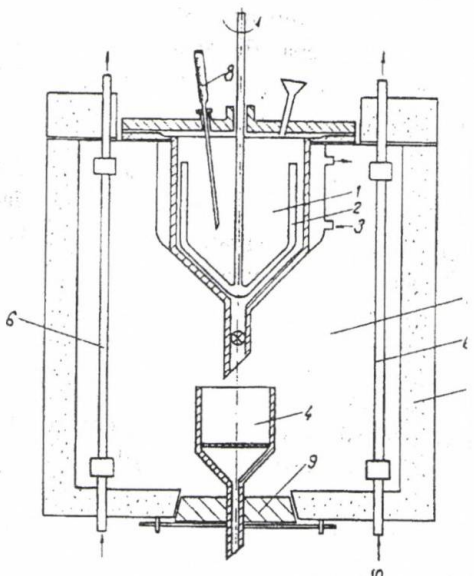


Fig. 1. Schema instalației de deparafinare a uleiurilor cu solvenți: 1-vas de cristalizare; 2-sistem de agitare și răzuire a fazei solide; 3-intrare agent răcire în mantaua cristalizatorului; 4-pâlnie de filtrare; 5-incintă termostatată; 6-element de răcire; 7-pereți izolatori din plută; 8-termometru; 9-suport demontabil pentru pâlnia de filtrare; 10-intrare agent de răcire în elementii incintei termostatate

Toate experiențele au fost realizate la rații de solvent și temperatură de deparafinare constante respectiv: rația de solvent de diluție 3/1, rație de solvent de spălare 1/1 și temperatura de deparafinare -12°C.

Concentrația de aditiv în amestecul acestuia cu materia primă a fost cuprinsă între 0,1 și 1,1% masă. Pentru fiecare experiență s-au folosit 100 g ulei solventat, iar cantitatea de aditiv necesară unei experiențe

a fost cântărită la balanță analitică și dizolvată la cald în 100 g solvent de diluție.

Răcirea amestecului materie primă - solvent s-a efectuat cu o viteză de răcire controlată de 1÷2°C/min. Filtrarea s-a realizat la presiune redusă și s-a considerat încheiată atunci când presiunea în vasul de colectare a filtratului a crescut, ceea ce a indicat apariția crăpăturilor în turta de parafină.

Literatura de specialitate menționează trei parametri specifici pentru procesul de deparafinare a uleiurilor cu solvenți și anume: viteza de răcire, viteza de filtrare și decalajul de temperatură al deparafinării.

Exprimarea acestor parametri, în studiul de față, s-a făcut ținându-se cont de aspectele specifice ale unui proces efectuat într-o instalație pilot de deparafinare a uleiurilor cu solvenți, cu funcționare discontinuă.

Viteza medie de răcire s-a calculat cu relația:

$$v_r = \frac{t_i - t_D}{\tau_r} \tag{1}$$

în care:

v_r reprezintă viteza medie de răcire exprimată în °C/min;

t_i - temperatura amestecului materie primă - solvent, la începutul etapei de răcire, °C;

t_D - temperatura finală de răcire, egală cu temperatura de filtrare, numită temperatură de deparafinare, °C;

τ_r - timpul de răcire, min.

Viteza de filtrare a fost numită viteza reală de filtrare și a fost calculată cu relația:

$$v_{rf} = \frac{3600 \cdot G_f \cdot h_t}{S_f \cdot \tau_f} \tag{2}$$

în care:

v_{rf} reprezintă viteza reală de filtrare, $\frac{g \cdot cm}{cm^2 \cdot h}$;

G_f - cantitatea de filtrat, g;

h_t - înălțimea turtei, cm;

S_f - suprafața de filtrare, cm^2;

τ_f - timpul de filtrare, s.

Decalajul de temperatură al deparafinării a fost calculat cu relația de definiție cunoscută a acestuia:

$$\Delta t = t_{CUD} - t_D \tag{3}$$

unde:

Δ_t reprezintă decalajul de temperatură al deparafinării, °C;

t_{CUD}, t_D - temperatura de congelare a uleiului deparafinat, temperatura de deparafinare, °C.

Parametrii procesului de deparafinare, calculați pe baza datelor de bilanț material și a unor parametri urmăriți în timpul efectuării experiențelor, prezentați în [7] sunt redați în tabelul 2.

Corelații grafice între concentrația de aditiv din amestecul său cu materia primă și viteza de filtrare sunt prezentate în figurile 2 și 3.

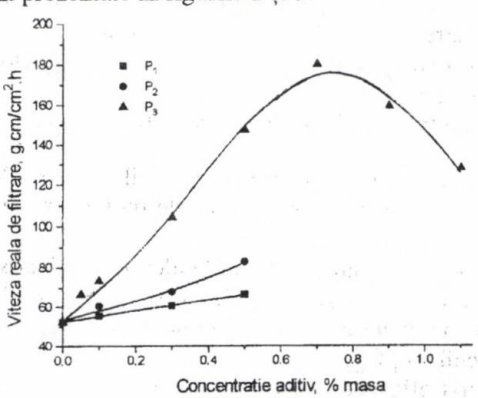


Fig. 2. Influența concentrației de aditiv din amestecul acestuia cu materia primă asupra vitezei reale de filtrare pentru sistemele: U_G+P_1; U_G+P_2; U_G+P_3

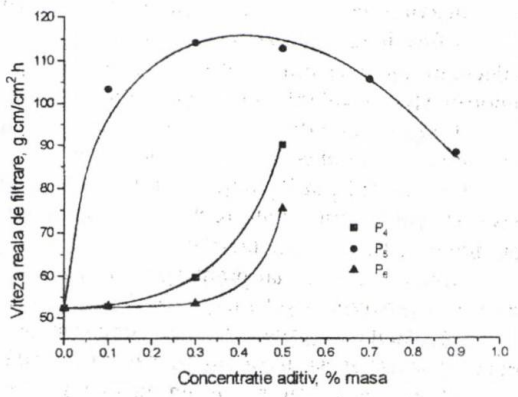


Fig. 3. Influența concentrației de aditiv din amestecul acestuia cu materia primă asupra vitezei reale de filtrare pentru sistemele: U_G+P_4; U_G+P_5; U_G+P_6

Tabelul 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA DEPARAFINAREA ULEIULUI GREU ÎN PREZENȚA ADITIVILOR DE DEPARAFINARE

Cod aditiv	Conc. aditiv în ulei, % masă	Filtrat, g	Ulei depar. g	Înălțime turtă, cm	Viteză de răcire, °C.min^{-1}	Viteză de filtrare, g.cm.cm^{-2}.h^{-1}	Decalaj de temperatură, °C
P_1	0,0	330	64	2,3	1,08	52,3	11
	0,1	323	64	2,3	1,44	55,3	11
	0,3	325	64	2,4	1,48	60,6	11
	0,5	318	64	2,5	1,53	66,4	10
P_2	0,1	315	64	2,3	1,41	60,5	11
	0,3	315	64	2,3	1,30	67,8	11
	0,5	320	65	2,3	1,27	82,9	10
P_3	0,05	336	66	2,3	1,37	66,5	11
	0,1	338	68	2,3	1,48	73,4	12
	0,3	350	68	2,0	1,30	104,2	11
	0,5	342	70	2,3	1,37	147,3	11
	0,7	322	71	2,4	1,44	180,0	10
	0,9	340	72	2,4	1,44	159,0	10
	1,1	345	70	2,3	1,48	127,6	9
P_4	0,1	329	65	2,3	1,30	52,7	10
	0,3	333	65	2,4	1,24	59,6	9
	0,5	325	65	2,0	1,24	90,0	8
P_5	0,1	342	69	2,0	1,30	103,3	11
	0,3	358	70	2,1	1,30	114,0	11
	0,5	384	72	2,2	1,24	112,7	10
	0,7	395	74	1,7	1,30	105,5	9
	0,9	409	75	1,2	1,30	88,1	8
P_6	0,1	325	64	2,2	1,16	52,0	10
	0,3	335	65	2,2	1,37	53,3	9
	0,5	321	64	2,0	1,44	75,3	8

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale obținute au permis discutarea influenței aditivilor de deparafinare de tip polialchil-metacrilat sau polialchil-acrilat asupra procesului de deparafinate a uleiurilor cu solvenți.

Aditivii de deparafinare P_1-P_6, folosiți în acest studiu, se deosebesc între ei prin masele moleculare, dispersia maselor moleculare, lungimea catenelor din polimer, proporția de stiren, gradul de diluție. Aceste caracteristici reprezintă factori ai procesului de deparafinare.

Pe lângă acești factori, care se referă la structura și compoziția aditivilor de parafinare, s-a mai avut în vedere influența concentrației de aditiv din amestecul său cu materia primă.

Masa moleculară medie gravimetrică a polimerilor luați în studiu nu a influențat în mod univoc parametrii procesului de deparafinare. Astfel, atât aditivul P_3 cu masa moleculară medie gravimetrică de circa 300 000, cât și aditivul P_5 cu masă moleculară medie gravimetrică de circa 40 000, deci mult mai mică, au avut efecte puternice asupra vitezei de filtrare (fig. 2 și 3) și a randamentului de ulei deparafinat.

Eficacitatea aditivilor de deparafinare a depins în mare măsură de gradul de dispersie a maselor moleculare ale acestora. Aditivul P_3, caracterizat printr-un grad mare de dispersie a maselor moleculare (raportul Mw/Mn=9,99), a prezentat eficacitatea cea mai ridicată.

Lungimea medie a catenelor laterale din monomerii de tip metacrilat sau acrilat a reprezentat un alt factor de care a depins eficacitatea aditivului.

Polimerii P_1 și P_2, obținuți din amestecuri de monomeri în care metacrilatul de decil a depășit 20% masă, au avut o eficacitate redusă. În schimb, aditivul P_4, obținut dintr-un amestec de monomeri cu un conținut de 12% masă metacrilat de decil a avut o eficacitate mai bună.

Creșterile cele mai pronunțate ale vitezelor de filtrare și ale randamentelor de ulei deparafinat s-au observat la aditivii P_3 și P_5 obținuți din amestecuri de monomeri cu 16-18 atomi de carbon în moleculă.

Rezultate obținute sunt în concordanță cu datele de literatură care recomandă ca aditivii de deparafinare de acest tip să aibă în catena laterală grupe alchil C_{16}-C_{26}.

Proporția de stiren este un alt factor care a influențat eficacitatea aditivilor de deprafinare de tip polimer. Aditivii P_1 și P_2 cu un conținut de peste 15% masă stiren în moleculă au avut o eficacitate redusă în procesul de deparafinare. Proporții mici de stiren (aditivul P_5) nu au influențat eficacitatea acestuia.

Gradul de diluție a aditivului a fost luat în considerare atunci când s-au stabilit concentrațiile de aditivi din amestecurile lor cu materiile prime. Astfel, în cazul aditivilor P_4, P_5 și P_6 s-au folosit cantități mai mici de aditivi, deoarece aceștia sunt mai concentrați (concentrația de aditivi peste 50% masă).

Concentrația de aditiv din amestecul său cu materia primă, în cazul aditivilor eficienți P_3, P_5, a avut o influență puternică asupra rezultatelor deparafinării.

Astfel, pentru sistemul ulei greu - P_3 s-a observat că viteza de filtrare a prezentat un maxim la concentrații de aditiv de 0,7% masă, la care viteza de filtrare a crescut de circa 4 ori, iar randamentul de ulei deparafinat cu 7% masă.

În cazul sistemului ulei greu - P_5, creșterea vitezei de filtrare s-a realizat mai rapid, maximul situându-se la concentrația de aditiv de 0,3% masă, când viteza de filtrare a crescut de circa 2 ori, în timp ce randamentul de ulei deparafinat a crescut proporțional cu concentrația de aditiv, ajungându-se la o mărire cu 11% masă pentru o concentrație de 0,9% masă aditiv.

Datele experimentale obținute au permis formularea unor ipoteze privind mecanismele de acțiune ale aditivilor de deparafinare luați în studiu.

Se cunoaște din literatură că modul de acțiune al aditivilor poate fi explicat prin anumite ipoteze, aparent contradictorii, care presupun că ei influențează fazele de formare a germenilor cristalini, de creștere a cristalelor și de aglomerare a acestora [2,3]. Pentru aditivii studiați s-au observat asemănări dar și deosebiri referitoare la acțiunea lor în procesul de cristalizare.

Ținând seama de caracteristicile fizico-chimice ale aditivilor de deparafinare de tip polimer, parametrii procesului de deparafinare, cantitatea de filtrat și înălțimea turtei de filtrare, se poate presupune că:

- aditivii P_1 și P_2, având catena laterală medie mai scurtă (procentul de metacrilat de decil este mai mare de 25), nu se pot depune pe suprafețele cristalelor și influența lor în procesul de cristalizare este nesemnificativă la concentrații uzuale;
- aditivul P_3 formează împreună cu hidrocarburile care cristalizează structuri cristaline ramificate, împiedică aglomerarea acestora în rețele cristaline, mărește viteza de filtrare și reduce conținutul de ulei reținut la suprafața cristalelor;
- gradul mare de dispersie al aditivului P_3 reprezintă un avantaj deoarece, macromoleculele cu mase moleculare diferite și deci, cu puncte de cristalizare diferite, acționează în toată perioada de răcire și cristalizare, timp în care, la temperaturi din ce în ce mai mici, cristalizează hidrocarburi cu puncte de cristalizare descrescătoare. Astfel, gradul mare de dispersie asigură o prezență activă a aditivului în tot timpul procesului de cristalizare;
- cristalizarea concomitentă a moleculelor polimerului P_3 cu moleculele de hidrocarburi face posibilă trecerea de la sistemul de cristalizare microcristalin la un sistem sub formă de diedre sau conuri, iar cristalele nu mai sunt apte de a forma rețele cristaline. Turta este afânată, conține cristale de dimensiuni diferite, aglomerate în jurul moleculelor polimerului;
- aditivul P_5 cu catene laterale lungi, masă moleculară medie gravimetrică mai mică decât aditivul P_3, cristalizează, ca și aditivul P_3, împreună cu hidrocarburile. Aglomerările de cristale au dimensiuni mai mici, sunt mai dense, înălțimea turtei de parafină este mai mică și aceasta conține mai puțin solvent.

Concluzii

Eficacitatea aditivilor de deparafinare de tip polialchilmetacrilat, exprimată prin viteza de filtrare și randamentul de ulei deparafinat, depinde de caracteristicile aditivului de deparafinare (mase moleculare medii, grad de dispersie, număr mediu al atomilor de carbon din catena laterală), concentrația de aditiv.

Masa moleculară medie gravimetrică a aditivilor de deparafinare de tip polialchilmetacrilat, cu o eficacitate ridicată, este cuprinsă între limite largi de la 50 000 la 310 000.

Gradul de dispersie al maselor moleculare medii influențează puternic eficacitatea aditivilor de acest tip. Eficacitate ridicată prezintă polialchilmetacrilații la care gradul de dispersie este mai mare de 6.

Numărul mediu al atomilor de carbon din catena laterală a polimerului trebuie să fie mai mare de 16.

Copolimerii de tip stiren-alchilmetacrilat acționează favorabil în procesul de deparafinare a uleiurilor la concentrații mici de stiren, sub 15% masă din amestecul de monomeri.

Creșterea concentrației de aditiv de deparafinare din amestecul său cu materia primă conduce la mărirea vitezei de filtrare și a randamentului de ulei deparafinat. Viteza de filtrare prezintă un maxim la 0,5-0,7% masă aditiv în amestecul său cu materia primă.

Bibliografie

1. PRECUP, I. și TĂNĂSESCU, C., Ingineria Prelucrării Hidrocarburilor, **IV**, Ed. Tehnică, București, 1993
2. DENIS, J. și DURAND, J.P., Rev. Inst. Franc. du Petrole, **46**, nr. 5, 1991, p. 637
3. VETTER, J., La Tech. Mod., **85**, nr. 10-12, 1993, p. 33
4. FREMELI, T.V., TERTERIAN, R.A., LIVȘIȚ, R.A., IUNOVICI, S.D., Neftekhimya, **28**, nr. 2, 1988, p. 257
5. TERTERIAN, R.A., BOGDANOV, S.K., Khim. Tekhnol. Topl. Masel, **2**, 1988, p. 42
6. *** Shell Additives Technology Presentation in Romania, Mai, 1989, Shell centre, Londra
7. TĂNĂSESCU, C., Teză de doctorat, Universitatea "Petrol-Gaze" Ploiești, 1988

Intrat în redacție: 23.07.1998

MARGARETA SPĂTARU
CECILIA BOTEZATU
VASILE LUPU

Purificarea soluțiilor apoase de adipat de hexametilendiamină pe cărbune activ

C.Z.: 54-145.1

A study on the hexamethylenediamine adipate (AH-salt-unique monomer for the polyamide 6,6 manufacture, used for the injection moulded technical goods) aqueous solutions purification on active carbon was performed.
The paper presents both data on the adsorption process and on the AH salt aqueous solutions characterization: UV index and nitric derivatives concentration.

Sarea adipat de hexametilendiamine se obține printr-o reacție de neutralizare dintre acidul adipic și hexametilendiamina (H.M.D.), în proporții strict echimoleculare. Este cunoscută purificarea pe cărbune activ a soluțiilor diluate de sare AH, după care urmează evaporarea acestora la concentrația dorită și policondensarea la presiune și temperatură ridicată. Impuritățile organice prezente în sare provin din hexametilendiamină (obținută din adiponitril) și sunt: piperidina, amilamina, 1-2 diaminociclohexan, 1,4 diaminociclohexan, derivați nitrici.

Diaminele și derivații nitrici provoacă o denaturare a culorii soluțiilor care se intensifică în timp, ducând la obținerea unui polimer cu caracteristici necorespunzătoare.

În literatura de specialitate se semnalează o serie de procedee prin care se purifică soluțiile de sare AH pe cărbune activ pretratat inițial cu soluții diluate de acid adipic și H.M.D. Aceste procedee sunt nerentabile deoarece consumurile mari de HMD și acid adipic duc la creșterea exagerată al prețului de cost a produsului finit.

Un alt inconvenient al acestor procedee este faptul că viața cărbunelui este scurtată la jumătate deoarece acest pretratament este considerat ca o desorbție prin deplasare.

Scopul acestei lucrări este de a obține soluții concentrate de sare AH (de aproximativ 50%) de puritate avansată pe cărbune activ netratat inițial cu soluții apoase de acid adipic și HMD și de a regenera cărbunele activ folosit.

Materialul adsorbant s-a pregătit inițial doar prin spălare cu apă demineralizată la temperatura de 80-90°C, iar după fiecare ciclu de adsorbție s-a realizat desorbția prin tratare cu abur de 3 ata.

Partea experimentală

Materiale și aparatură:

- Soluție apoasă de adipat de hexametilendiamină (de aproximativ 50%, determinată prin titrare acido-bazică),

$$[OOC - (CH_2)_4 - COO]^{2-} \qquad [H_3N - (CH_2)_6 - NH_3]^{2+}$$

Ing. SPĂTARU MARGARETA, chim. BOTEZATU CECILIA. și fiz. LUPU V., Institutul de Cercetări pentru Fibre Sintetice S.C. ICEFS S.A. - Săvinești

Soluțiile de bază utilizate:

a) soluții acide: HCl 0,01 n;

b) soluții bazice: NaOH 0,01 n;

c) fenolftaleină 0,6% soluție alcoolică;

d) metil orange, soluție 0,1%.

- Cărbune activ tip Kuraray - Japonia: granulație 2-3 mm; suprafața specifică 850-1000 mm^2/g; densitate 0,45 cm^3/g; cenușă 2%; umiditate 2%; absorbție în benzen 40-45%.

- Cărbune activ tip CN2 - IMP-Buzău: granulație 2-3 mm; suprafața specifică 850-1000 mm^2/g; absorbție în benzen 35-40%; umiditate 2%, cenușă 12-16%; densitate 0,4 cm^3/g.

- Cărbune activ tip CN 3-IMP-Buzău: granulație 4-6 mm, absorbția în benzen 35%, porozitate 1000 m^2/g.

- Cărbune activ tip AD3-IMP-Buzău: granulație 2,5-3,5 mm; porozitate 1000 m^3/g; absorbția în benzen 40%.

Aparatură:

Indicele UV s-a determinat cu ajutorul unui spectrofotometru SPECORD UV-VIS, UNICAM SP 500.

Determinările experimentale s-au făcut pe o coloană de sticlă prevăzută cu manta de încălzire prin care circulă apă caldă. În interiorul coloanei, pe un suport filtrant, este așezat stratul de material adsorbant. Pentru desorbția impurităților de pe suprafața cărbunelui activ, s-a folosit un tub de inox, care are la partea inferioară o flanșă cu sită filtrantă care reține cărbunele activ și permite aburului și condensului să fie eliminate.

Cărbunele activ se introduce în interiorul tubului peste care se trimite abur. Pregătirea materialului adsorbant în vederea purificării soluțiilor s-a făcut prin spălare cu apă fierbinte, pentru îndepărtarea particulelor fine de cărbune, particule care s-ar antrena în soluția mumă.

Rezultatele experimentale

Experimentele efectuate folosind ca material adsorbant carbunele activ au condus la obținerea de rezultate semnificative în direcția purificării soluțiilor de sare AH. Au fost testate trei tipuri de cărbune produși de IMP-Buzău (CN2, CN3 și AD3) comparativ cu cărbunele Kuraray - import Japonia.

Soluțiile pure și impure de sare AH au fost supuse următoarelor metode de analiză:

a. Determinarea conținutului de hexametilendiamină (HMD %) - metodă care are la bază reacția de neutralizare a grupărilor aminice cu acid clorhidric;

b. Determinarea conținutului de acid adipic - metodă care implică blocarea grupărilor aminice cu aldehidă formică și apoi titrarea grupărilor -COOH cu hidroxidul de sodiu;

c) Determinarea *p*H-ului cu ajutorul pH-metrului;

d) Determinarea indicelui UV (suma extincțiilor soluțiilor de sare AH de concentrație 40% la lungimile de undă de 266, 282 și 295 nm înmulțite cu 100).

S-a folosit aparatul SPEKORD UV-VIS, UNICAM SP 500.

e. Determinarea conținutului de derivați nitrici utilizând următoarea metodă:

O probă de 5 mL sare AH, 1 mL acid fenoldisulfonic, 3 picături acid sulfuric, 12 mL amoniac, se aduce la semn cu apă distilată la 25 cm^3. Se citește extincția la 420 nm,. față de proba oarbă (1 mL acid fenoldisulfonic, 3 picături acid sulfuric concentrat, 12 mL amoniac).

Se determină concentrația derivaților nitrici:

$$C_{NO_3} = \frac{268,5 \times Extinctia}{mL \cdot proba} \qquad 268,5=f$$

Soluțiile impure s-au trecut peste probele de cărbune activ. Temperatura apei în mantaua coloanei de adsorbție s-a menținut la 50°C.

După un anumit ciclu de adsorbții, cărbunele s-a colmatat și a fost necesară desorbția impurităților cu abur de 3 ata. După un ciclu de adsorbții-desorbții cărbunele s-a epuizat total. A fost necesară regenerarea loc chimică, regenerare impusă de ridicarea prețului de cost al fabricației.

Pentru regenerare s-au introdus într-un refrigerent împreună cu o soluție de HCl (20 mL HCl 37%) și 500 mL apă demineralizată.

S-a încălzit timp de o oră la t=90°C, apoi s-a adus la un *p*H-neutru prin spălare cu apă demineralizată la fierbere. S-a tratat apoi cu o soluție de NaOH 4%, timp de o oră, după care s-a spălat din nou cu apă demineralizată la t=90°C.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelele 1-6.

Tabelul 1

ADSORBȚIA PE CĂRBUNE KURARAY-JAPONIA

Nr. crt.	Nr. treceri soluție pe cărbune	Soluția inițială				Soluția finală			
		HMD, %	A.A, %	pH	Indice UV	H.M.D., %	A.A, %	*p*H	Indice UV
1	1	23,90	28,20	7,7	53,65	22,23	23,71	7,65	16,1
2	2	23,90	28,20	7,7	53,65	19,76	22,71	7,7	18,54
3	3	23,90	28,20	7,7	53,65	20,24	23,73	7,6	23,23
4	4	23,90	28,20	7,7	53,65	19,68	22,77	7,7	29,40

Tabelul 2

ADSORBȚIA PE CĂRBUNE TIP CN 2 - IMP - Buzău

Nr. crt.	Nr. treceri soluție pe cărbune	Soluția inițială				Soluția finală			
		HMD, %	A.A, %	*p*H	Indice UV	H.M.D., %	A.A, %	*p*H	Indice UV
1	1	23,90	28,21	7,7	53,65	22,87	29,3	7,8	13,98
2	2	23,90	28,21	7,7	53,65	21,55	28,4	7,7	24,27
3	3	23,90	28,21	7,7	53,65	21,33	28,2	7,85	26,33
4	4	23,90	28,21	7,7	53,65	20,4	28,1	7,7	30,9
5	5	23,90	28,21	7,7	53,65	21,3	28,4	7,7	43,9
6	6	23,90	28,21	7,7	53,65	22,5	29,2	7,7	49,9

Tabelul 3

ADSORBȚIA PE CĂRBUNE TIP CN 3 - IMP - Buzău

Nr. crt.	Nr. treceri soluție pe cărbune	Soluția inițială				Soluția finală			
		HMD, %	A.A, %	*p*H	Indice UV	H.M.D., %	A.A, %	*p*H	Indice UV
1	1	23,90	28,21	7,7	53,65	20,1	28,01	7,85	23,26
2	2	23,90	28,21	7,7	53,65	21,1	28,1	7,7	24,15
3	3	23,90	28,21	7,7	53,65	21,3	28,4	7,8	28,6
4	4	23,90	28,21	7,7	53,65	21,5	28,5	7,85	32,5
5	5	23,90	28,21	7,7	53,65	22,4	23,5	7,85	48,1

Tabelul 4

ADSORBȚIA PE CĂRBUNE TIP AD 3 - IMP - Buzău

Nr. crt.	Nr. treceri soluție pe cărbune	Soluția inițială				Soluția finală			
		HMD, %	A.A, %	*p*H	Indice UV	H.M.D., %	A.A, %	*p*H	Indice UV
1	1	23,90	28,21	7,7	53,65	22,4	23,5	7,85	28,1
2	2	23,90	28,21	7,7	53,65	21,3	28,4	7,7	91,2
3	3	23,90	28,21	7,7	53,65	21,02	29,8	7,8	47,3

Tabelul 5

ADSORBȚIA PE CĂRBUNE DUPĂ ZECE CICLURI DE DESORBȚIE CU ABUR DE 3 ATA

Nr. crt.	Soluția finală			
	Cărbune import	Cărbune tip CN2	Cărbune tip CN3	Cărbune tip AD3
	Indice UV	Indice UV	Indice UV	Indice UV
1	10,15	10,15	12,44	14,5
2	38,98	65,67	66	68
3	42,91	66,79	68	78
4	89,95	67,91	79	88
5	92,00	96,30	98	99

Tabelul 6

ADSORBȚIA DUPĂ DESORBȚIE CU ABUR ȘI REGENERARE CHIMICĂ

Nr. crt.	Soluția finală			
	Cărbune import	Cărbune tip CN2	Cărbune tip CN3	Cărbune tip AD3
	Indice UV	Indice UV	Indice UV	Indice UV
1	29,1	28,11	29	30,8
2	30,10	29,21	30	40,3
3	55,98	52,82	55	58,4
4	59,80	56,75	58	65,3
5	69,90	62,30	65	70,14
6	80,94	70,94	80,9	90,12

Analizând datele prezentate în tabelele 1-6, se pot trage următoarele concluzii:

a. Rezultatele obținute folosind cele patru tipuri de carbune (din țară și import) sunt comparabile, remarcându-se o ușoară superioritate a carbunelui CN2-IMP-Buzău, în ceea ce privește puterea mare de reținere a impurităților la primele treceri de soluții impure, precum și în ceea ce privește comportarea după câteva desorbții;

b. Cărbunii pot fi folosiți pentru un număr de 5-6 treceri, după care apare necesitatea desorbției impurităților reținute;

c. După 8-10 desorbții se impune regenerarea materialului adsorbant, după care mai sunt posibile 4-5 desorbții.

Ulterior cărbunele nu mai poate fi folosit.

Prin urmărirea variației concetrației compușilor nitrici în soluțiile obținute după trecerea pe cărbune activ, comparativ cu soluțiile inițiale, s-au putut compara cele patru tipuri de carbune activ în funcție de cantitatea de substanță reținută la fiecare trecere.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 7.

Tabelul 7

DETERMINAREA CONCENTRAȚIEI DERIVAȚILOR NITRICI

Nr. treceri soluție	Cărbune import Kuraray import		Cărbune tip CN 2-IMP-Buzău		Cărbune tip AD 3 IMP-Buzău	
	C_{NO3} inițial, mg/L	A, mg/L	C_{NO3} inițial, mg/L	A, mg/L	C_{NO3} inițial, mg/L	A, mg/L
1	0	$6,43.10^{-3}$	0	$6,43.10^{-3}$	0,671	$5,51.10^{-3}$
2	0,671	$5,51.10^{-3}$	0	$6,43.10^{-3}$	1,3425	$4,59.10^{-3}$
3	1,342	$4,59.10^{-3}$	0,8055	$5,81.10^{-3}$	2,094	$3,56.10^{-3}$
4	2,631	$2,83.10^{-3}$	1,369	$4,56.10^{-3}$	2,901	$2,42.10^{-3}$
5	4,698	0	4,698	0	4,698	0

A - este cantitatea de substanță reținută pe cărbunele activ care s-a determinat după o ecuație de adsorbție de tip DUBININ: $A= C_o-C_e \cdot V \cdot 1000/n$, $mg.g.l^{-1}$; C_o - concentrația inițială a soluției, $mg.l^{-1}$; C_e - concentrația de echilibru, $mg.l^{-1}$; V - volumul soluției de lucru, mL; n - cantitatea de carbune activ, g.

Concentrația de echilibru s-a determinat spectrofotometric, la lungimea de undă de 420 nm. Dependența dintre cantitatea de impuritate adsorbită și numărul de treceri pentru fiecare din tipurile de cărbune testat este prezentată în figura 1. Se observă că cea mai mare putere de reținere a compușilor nitrici o are cărbunele tip CN 2 (IPMP-Buză), fapt care confirmă rezultatele obținute în prima serie de experimentări.

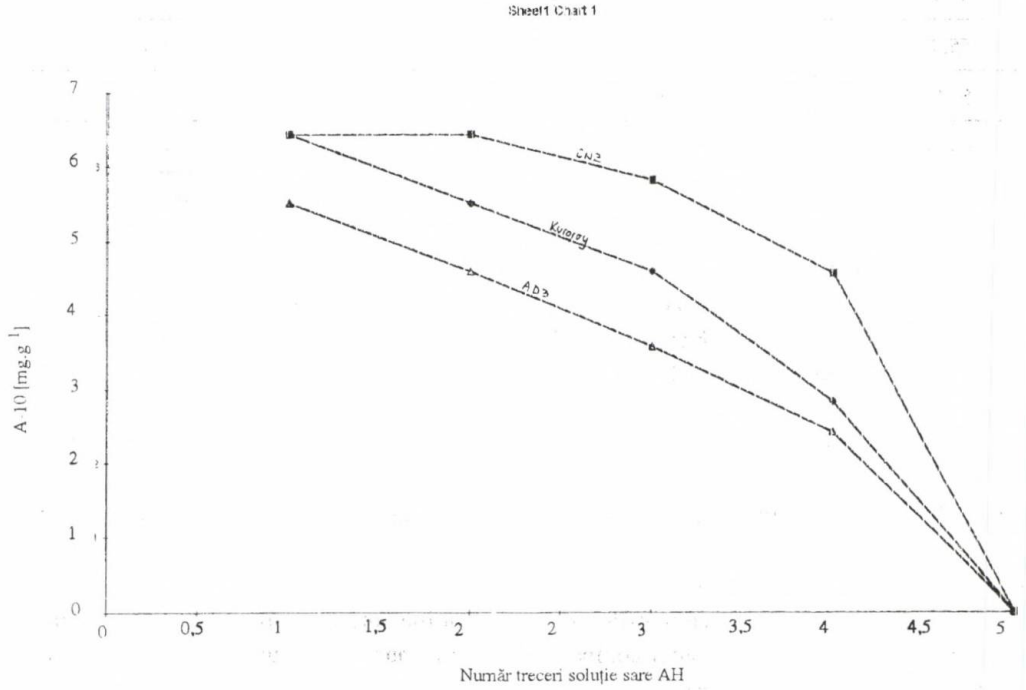


Fig. 1

Concluzii

Soluțiile de adipat de hexametilendiamină de concentrație aproximativ 50% se pot purifica pe carbune activ pentru obținerea unor soluții de puritate superioară, trecându-le la temperaturi de 36-60°C peste cărbune activ spălat în prealabil cu apă demineralizată la temperatura de 80-90°C.

După fiecare ciclu de adsorbție se realizează desorbția stratului adsorbant prin tratarea cu abur de 3 at. și după un ciclu de 7-10 desorbții urmează regenerarea chimică a cărbunelui cu o soluție de HCl 37% și soluție de NaOH 4% timp de o oră, urmată de spălarea cu apă demineralizată pentru aducerea soluției de spălare la un pH-metru.

Bibliografie

1. *** Brevet SUA, nr. 1038460, decembrie 17, 1964
2. *** Brevet SUA, nr. 3337612, 22 august 1967
3. *** Brevet SUA, nr. 332968
4. *** Brevet Japonia nr. 57 134 441 Int. Cl. C07 C 55/02, 19 august 1982
5. MARSHALL S., Polyamide Fiber Manufacture
6. *** Ulmans - Encyklopedie der Technichen Chemie, **5**
7. LELIAKOV, Metode fizico-chimice de analiză
8. ROBOVICI, G.G., Cărbuni activi, Ed. Tehnică, București, 1959

Intrat în redacție: 12 XII 1997

CITIȚI REVISTA

SĂPTĂMÂNALĂ

DE SPECIALITATE

"PERFORMANȚĂ ÎN CHIMIE !"

GRAZIELLA TURDEAN
LIVIU ONICIU

Influența solvenților organici asupra funcționării biosenzorilor

The aim oh this paper is to present, based on the literature data, some theoretic and practical aspects of the immobilized enzymes activity in organic solvents. The use of nonaqueous media may affect the native catalytic activity of enzymes by the replacement of the essential water layer around the enzyme molecule, the enhancement of enzyme stability in organic media with hydrophilic additives, i.e., polyhydric alcohols, or by immobilization on a support. The biocatalytic activity may be correlated with the polar (hydrophobic) parameter of the solvent (log P), Hildebrand parameter, pH and Hill coefficient. The ability of enzymes to operate in non-aqueous media offers a great potential for the development of the electrochemical biosensors application area. Examples of relevant applications of some biosennsor based on tyrosinase, peroxidase or acetylcholinesterase in organic media are presented.

Comportamentul enzimelor în medii neapoase a fost studiat, în principal, din punct de vedere fenomenologic. Experimentele realizate în prezent încep să elucideze efectul solvenților organici asupra structurii și funcționării enzimelor [1].

Biocatalizatorii - enzime, celule microbiene vegetale sau animale, organite celulare - sunt uzual folosiți în sisteme apoase cu reactanți solubili în apă [2]. Majoritatea cunoștințelor acumulate până în prezent în domeniul mecanismelor enzimatice derivă din studiul enzimelor în soluții apoase. Numeroase transformări sunt imposibile în soluții apoase, datorită unor constrângeri de ordin cinetic sau termodinamic, dar pot fi catalizate de enzime în medii neapoase [3-5].

Ca urmare, în ultimii ani s-a constatat un interes deosebit pentru dezvoltarea unor biotehnologii bazate pe bioconversia unor compuși biologici și xenobiotici (cu caracter hidrofob) în sisteme care conțin solvenți organici [2, 6].

În scopul de a releva oportunitatea utilizării enzimelor în medii neapoase este imperativ necesar să se cunoască:

- cantitatea de apă necesară catalizei;
- parametrii catalizei;
- stabilitatea conformațională a enzimei în solvenți organici [3].

Este stabilit că acetilcolinesteraza, tirozinaza și peroxidaza din hrean în stare liberă sau imobilizată, pot fi utilizate pentru detecția unor pesticide. Reziduurile de pesticide prezente în apă sau alimente în concentrații reduse pot fi ușor solubilizate în solvenți organici și apoi detectate cu ajutorul biosenzorilor [7,8].

De ce utilizarea mediilor neapoase?

Solvenții organici pot avea efecte de stabilizare, destabilizare sau îmbunătățire a activității enzimei, în funcție de tipul (natura) solventului și a enzimei [2].

Dr. ing. TURDEAN, GRAZIELLA și prof. dr. ONICIU, L, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Npoca, Facultatea de Chimie-Fizică

În multe cazuri concentrații mici de solvenți organici (de exemplu alcooli, solvenți miscibili cu apa) nu afectează activitatea catalitică a enzimelor, ci dimpotrivă, o stabilizează [9]. Acest fenomen a fost des aplicat pentru stabilizarea enzimelor în timpul purificării și stocării lor [2].

Este greu de imagiat că molecula de enzimă poate fi înconjurată de mai mult de câteva monostraturi de apă. Atât timp cât o anumită cantitate de apă este localizată în jurul enzimei, restul de apă (din faza de volum) poate fi înlocuit cu solvenți organici, fără a afecta funcționarea enzimei [5,10].

Posibilele avantaje oferite de utilizarea enzimelor în solvenți organici monofazici sunt multiple:

1. Creșterea solubilității substraturilor nepolare [1,3,11].

2. Specificitatea pentru anumite substraturi a unor enzime în solvenți organici este radical diferită și uneori opusă celei prezente în medii apoase [12, 13]; specificitatea este însoțită de modificarea selectivității substratului și enantioselectivității [1];

3. Desfășurarea unor reacții imposibile în apă, din cauza restricțiilor termodinamice și/sau cinetice, care deschid calea obținerii unor noi tipuri de detectori [5, 6, 10, 11, 13, 14];

4. Activitatea catalitică a enzimei în medii organice este tratată din punct de vedere matematic similar cu cea în medii apoase, fiind descrisă de cinetica Michaelis-Menten [1, 10];

5. Creșterea termostabilității enzimei în medii organice anhidre [1, 14];

6. Minimizarea/eliminarea riscului de contaminare microbiană [1, 5, 11, 14];

7. Creșterea activității enzimatice, prin utilizarea în solvenți organici a enzimelor imobilizate pe un suport solid, deși uneori această imobilizare este inutilă, datorită insolubilizării enzimei în medii neapoase [1, 5];

8. Recuperarea prin simplă filtrare și reutilizarea enzimei, datorită insolubilității ei în solvenți organici [1, 10, 11];

9. Recuperarea produșilor de reacție prin evaporarea solventului [1, 10, 11]; care nu este atât de dificilă și de costisitoare ca în cazul mediilor apoase [5];

10. Posibilitatea utilizării enzimei direct într-un proces chimic nou sau existent [1];

11. Scăderea interferenței speciilor ionice hidrofile, slab solubile în medii apoase organice [14].

- Potențiala desfacere a legăturilor apă-enzimă, ceea ce conduce la denaturarea enzimei [1, 11, 15];
- Potențiala toxicitate a produsului de reacție obținut în aceste condiții [11].

Efectul apei asupra funcționării enzimelor în mediu neapos

Printre catalizatori, enzimele ocupă o poziție unică, datorită excelentei lor selectivități și capacități de a lucra în condiții blânde (temperatură și presiune normale, soluții neutre) [1].

Prin plasarea unei enzime în mediu neapos, aceasta este supusă unui număr de factori care pot să-i altereze structura și funcționarea nativă (din mediul apos). Pentru a corela structura enzimei cu activitatea catalitică sunt necesare măsurători directe ale structurii centrului activ și ale efectului mediului de reacție exercitat asupra stării de tranziție a reacției [16].

Cantitatea de apă minim necesară pentru ca o enzimă să fie activă este greu de prevăzut. Întrucât rolul predominat al apei legate de enzimă nu este pe deplin elucidat, abilitatea enzimei de a funcționa în medii de solvenți organici sugerează că apa din faza de volum nu este determinantă pentru hidratarea enzimei, în timp ce monostratul puternic legat de enzimă joacă un rol important în cataliză [14, 15]. Experimentele anterioare au dovedit că înconjurarea anumitor enzime (de exemplu chymotrypsina) cu o fracțiune dintr-un monostrat de apă este suficientă pentru funcționarea lor în mediu de solvenți organici [3].

Fenomenul se explică prin aceea că apa este necesară pentru menținerea conformației native, active a enzimei prin interacțiunile intramoleculare dintre lanțurile de aminoacizi: legături de hidrogen, ionice și van der Waals [5, 15, 16]. La aceste interacțiuni contribuie, de asemenea, și lanțurile hidrofobe. În general, în soluții apoase moleculele de enzimă prezintă atât domenii hidrofile, care sunt în contact cu apa, cât și domenii hidrofobe situate în interiorul moleculelor. Apa reziduală puternic legată de moleculele de enzime are câteva urmări restrictive asupra mobilității acestora, ceea ce conduce la creșterea caracterului hidrofob și la reducerea capacității de participare la legături de hidrogen [15]. Îndepărtarea totală a apei are ca efect distrugerea structurii conformaționale a enzimei și inactivarea ei [5, 13, 17]. Aceasta se poate datora formării de noi legături de hidrogen intramoleculare [17].

La baza specificității enzimatice se găsește capacitatea enzimei de a recunoaște și apoi de a fixa substratul. În cursul recunoașterii și etapei de fixare, moleculele de substrat vor trebui să deplaseze moleculele de apă prezente inițial la nivelul centrului activ și în special a celor situate în interiorul cavității hidrofobe. Este vorba de concurența diferitelor interacțiuni dintre apă, aminoacizii centrului activ și substrat care va permite poziționarea corectă a substratului și realizarea specificității. Când polaritatea solvenților, care înconjoară moleculele de enzimă, este redusă în urma adaosului de solvenți organici, domeniile hidrofobe au tendința de a se dispersa, ceea ce are ca urmare denaturarea enzimei, diminuarea

legăturilor hidrofobe cu substratul şi scăderea activităţii catalitice a enzimei [2, 16]. Aceste date indică faptul că trebuie menţinută o stare de hidratare corespunzătoare a moleculelor de enzimă, pentru a dispune de o enzimă activă şi stabilă, chiar când în sistem sunt prezenţi solvenţi organici [2].

Echilibrul existent între diferitele faze ale unui mediu complex este schematizat în figura 1.

Concluzia cercetătorilor este că fără apă este imposibilă cataliza enzimatică. Problema reală care se pune este nu dacă apa este necesară, ci câtă apă este minim necesară?

Tehnici de stabilizare a enzimelor

Principalele metode prin care se poate stabiliza enzima în vederea utilizării ei în medii neapoase sunt:

- modificarea enzimei cu ajutorul unor aditivi hidrofili, capabili de a conferi enzimei un înveliş asemănător apei;
- imobilizarea enzimei pe un suport solid, astfel încât coeficientul de repartiţie al solventului între micromediul enzimei şi masa soluţiei să fie favorabil ultimei.

Stabilizarea enzimei prin modificare chimică

Pentru stabilizarea enzimelor care vor lucra în mediu apos este utilizată tehnica modificării structurii prin adaosul de polioli de tipul: glicerol [9], sorbitol, polietilenglicol [18, 19]. Se realizează astfel separarea spaţială a enzimei de solventul organic, prin legarea covalentă a aditivilor pe resturile accesibile de lisină de la suprafaţa enzimelor. Prezenta lanţurilor de aditivi puternic hidrofili asigură un strat apos în vecinătatea moleculei de enzimă şi astfel activitatea catalitică a enzimelor modificate este comparabilă cu cea a enzimelor nemodificate în soluţii apoase.

Datele din literatură prezintă performantele obţinute cu enzime modificate chimic, stabilitatea operaţională a acestora fiind remarcabilă. În cazul utilizării polietilenglicolului (PEG), activitatea catalitică depinde de gradul de polimerizare. S-a demonstrat că PEG legat covalent de enzimă îi conferă acesteia proprietăţi deosebite cum ar fi solubilitatea în solvenţi organici, unde enzimele naturale nu pot participa la reacţii specifice şi stereoselective [20]. Stabilizarea se poate face cu săruri (de exemplu $CaCl_2$, $(NH_4)_2SO_4$) sau cu polimeri (de exemplu dextran) [19, 21].

Stabilizarea enzimei prin imobilizare

Frecvent, imobilizarea aduce o importantă intensificare a stabilităţii enzimei împotriva denaturării sale de către solvenţii organici. Prin adăugarea la un mediu hidrofob a unei enzime imobilizate pe un suport solid, prin diverse modalităţi cunoscute, se formează un sistem bifazic macroheterogen lichid-solid. Spre deosebire de sistemele în care enzima este liberă în soluţie, sistemele cu enzime imobilizate sunt protejate de contactul direct, nefavorabil cu interfaţa apă/solvent organic, conducând la creşterea stabilităţii acestora. Prezenţa suportului de imobilizare în mediul de reacţie determină repartizarea apei enzimă, suport şi solvent. De notat că "acvafilitatea" (Aq) exprimată prin raportul cantităţii de apă repartizate între suport şi solvent:

$$A_q = \frac{V_{H_2O}(\mu l)}{V_{H_2O}(\mu l)} \qquad (1)$$

nu este un coeficient de repartiţie real. Este totuşi o modalitate practică pentru cuantificarea capacităţii de adsorbţie a apei pe diferite suporturi [16] şi a fost utilizată [18] în clasificarea şi alegerea suportului de imobilizare a enzimei.

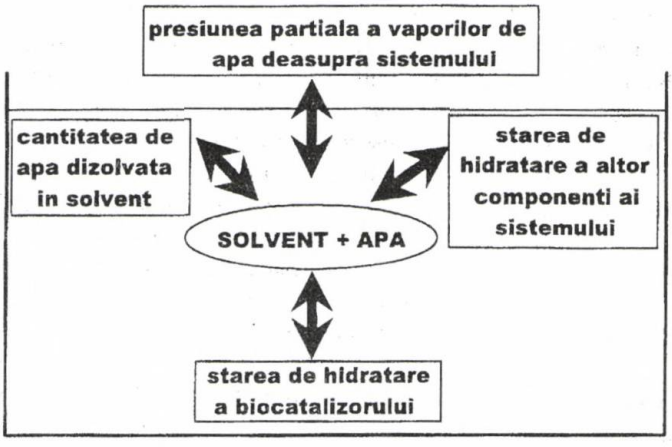


Fig. 1. Echilibrul dintre diferitele faze ale sistemului solvent-apă

Astfel, suporturile cu "acvafilitate" mică prezintă activitate catalitică mai mare decât cele cu "acvafilitate" mare. Această activitate catalitică mare nu este atinsă nici în cazul adaosului de apă în sistemele care utilizează suporturi cu "acvafilitate" mare. Deci, influența suportului de imobilizare nu se rezumă numai la concurența adsorbtivă dintre apă și solvent, ci are un rol important în atingerea unei viteze maxime de reacție și de stabilitate a enzimei [2].

Avantajele utilizării sistemelor lichid-solid sunt:

- ușurința de refolosire a enzimei;
- recuperarea ușoară a produsului de reacție, atunci când este concentrat în faza apoasă.

Prezența fazei solide în sistem poate determina limitări ale transferului de masă mai ales în cazul în care există diferențe semnificative între hidrofobitatea/hidrofilitatea reactantului și/sau a produsului ce difuzează și cea a suportului de imobilizare [2,14].

Parametrii fizico-chimici care corelează activitatea enzimatică și proprietățile solventului organic

Parametrul Hildebrand

Acest parametru, notat δ, măsoară ansamblul energiilor de coeziune în soluție și este determinat prin ecuația (2) [22]:

$$\delta = \left[\frac{\rho\,(\Delta H_v - RT)}{M}\right]^{1/2} \quad (\text{mol Pa}^{1/2}/\text{L}) \tag{2}$$

unde:

ΔH_v este căldura de vaporizare a solventului utilizată pentru măsurarea energiilor de coeziune, kJ/mol;

ρ- densitatea solventului, g/cm^3;

M - masa moleculară a solventului, g/mol;

R - constanta generală a gazelor perfecte;

T - temperatura absolută, K.

Dacă moleculele de solvent sunt alcani alifatici, atunci δ reflectă forțele de dispersie, lungimea și linearitatea catenei. Parametrul Hilderbrand poate fi considerat ca un parametru de solubilitate. Cu cât solventul este mai hidrofob, cu atât valoarea δ este mai mică. Parametrul Hildebrand este mai puțin sensibil la forțele de atracție, care sunt importante în cazul interacțiunilor dintre moleculele nepolare. Acest parametru nu variază mult cu caracterul hidrofob al solventului [23]. Valori ale lui δ pentru diferiți solvențiorganici sunt trecute în tabele:

Log P

O bună corelație între hidrofobitatea solventului și activitatea/stabilitatea enzimei se obține utilizând log P [23]. Acesta se definește ca logaritmul coeficientului de repartiție a unui solvent între doi solvenți nemiscibili (de exemplu sistemul bifazic standard octanol: apă) [22, 24-26] și este dat de relația[3]:

$$\log P = (\log\ ) \frac{[solvent]_{octanol}}{[solvent]_{apa}} \tag{3}$$

log P poate fi determinat experimental prin metoda amestecului [26], prin microextracția din fază solidă [27] sau se poate calcula prin însumarea constantelor fragmentare moleculare hidrofobe ale constituenților unei substanțe [23, 25, 26]. Fiind un parametru empiric, poate fi considerat ca o măsură completă a polarității solventului, fiindcă toate interacțiunile dintre molecule sunt reflectate prin valoarea log P [23].

Acest parametru include proprietăți importante pentru enzimele care lucrează în solvenți organici și este des utilizat în selectarea solventului pentru procesul enzimatic.

pH-ul

Un alt factor care trebuie luat în considerare în procesul de optimizare al tehnicii de lucru, care utilizează solvenți organici este *p*H-ul. Enzimele care funcționează în medii neapoase memorează pH-ul ultimei soluții apoase la care au fost expuse. Starea de ionizare a grupărilor încărcate ale proteinei catalitice este afectată de *p*H-ul soluției. În faza organică nu există forțe care să altereze aceste sarcini, astfel că enzima rămâne neschimbată în mediul organic [14].

Coeficientul Hill

Derivația răspunsului senzorului de la cinetica Michaelis-Menten, ca urmare a influenței mediului de reacție, se poate evalua aplicând ecuația Hiil (4) [28]:

$$\frac{\Delta I}{I_{cc}} / \left(1 - \frac{\Delta I}{I_{cc}}\right) = (\Delta I / I_{50})^x \quad (4)$$

unde:

ΔI este variația de curent înainte și după adaos de inhibitor;

I_{cc} - curentul obținut în prezența substratului și absența inhibitorului;

I_{50} - curentul corespunzător inhibiției de 50%;

x - coeficientul Hill.

Pentru cinetici Michaelis-Menten ideale, coeficientul Hill are valoarea 1.

Inhibarea cu solvenți organici

Înlocuirea apei cu solvenți organici are ca rezultat o inversare a selectivității inhibitorului enzimei (de exemplu inhibitorii puternici ai enzimei în apă devin inhibitori slabi în mediu organic și invers) [3, 28].

Corelarea activității enzimatice cu gradul de inhibare datorat unor inhibitori de tip pesticide, metale grele a fost studiată până recent doar în medii apoase. Înlocuirea acestor medii cu unele neapoase și studierea inhibării activității enzimatice, în astfel de medii este determinată de faptul că nu toți inhibitorii sunt dizolvați complet în soluții apoase [28].

Utilizarea biosenzorilor enzimatici pentru determinarea inhibării activității enzimatice este de mare interes în evaluarea și urmărirea poluării mediului înconjurător [29].

Biosenzori pe bază de tirozinază

Tirozinaza (Ty) este o polifenoloxidază (EC 1.14.18.1) estrasă din ciuperci. Ea catalizează *orto*-hidroxilarea diferiților monofenoli:

$$\text{met-tirozinaza } (Cu^{2+}) + D(red) \longrightarrow \text{deoxi-tirozinaza } (Cu+) + D(ox) \quad (5)$$
$$O_2 + \text{deoxi-tirozinaza} \longrightarrow \text{oxi-tirozinaza}$$
$$D(red) + \text{oxi-tirozinaza} + 4H^+ \longrightarrow D(ox) + \text{met-tirozinaza } (Cu^{2+}) + 2H_2O$$

Gruparea prostetică conține doi atomi de cupru. Tirozinaza este susceptibilă la o gamă largă de inhibitori, deoarece prezintă două centru active distincte: unul cu afinitate pentru compuși aromatici (centru activ corespunzător substratului), iar celălalt cu afinitate pentru substanțe apte să intervină în complexarea metalelor (centru activ pentru molecula de dioxigen).

În tabelul 1 sunt prezentate constantele de inhibare K_I obținute cu biosenzori pe bază de tirozinază în diferite tipuri de inhibitori în medii neapoase.

Inhibarea tirozinazei are loc prin blocarea cuprului din unul din centrii activi. Se observă că acidul benzoic este cel mai puternic inhibitor. Tirozinaza, pe lângă fatul că admite ca substrat fenoli (o clasă de noxe pentru mediul acvatic), este deosebit de sensibilă la o gamă largă de inhibitori. Ea posedă încă două caracteristici ce o fac foarte atractivă pentru realizarea de biosenzori:

- masa moleculară relativ mare (128 kDa) care favorizează procesul de imobilizare;
- reacția enzimatică utilizează O_2 (ca al doilea substrat), prezent în mod natural, în sistemul de analiză.

Tabelul 1

CONSTANTE DE INHIBARE ALE BIOSENZORULUI PE BAZĂ DE TIROZINAZĂ [25]

Solvent	Inhibitor	K_I (mM)
acetonitril 2% (v/v) în tampon fosfat	tiouree	1,723
	dietilditiocarbamat	0,132
	acid benzoic	0,017
	2-mercaptoetanol	0,307
	acid diclorofenoxiacetic	1,209
	dimetilmercuriat	6,362

Tabelul 2

CONSTANTELE DE INHIBARE ALE BIOSENZORULUI PE BAZĂ DE HRP [28]

Solvent	Inhibitor	K_I, mM	Coeficient Hill
acetonitril	metilisocianat	0,27	1,13
metanol	metilisocianat	0,18	3,19
2-butanol	metilisocianat	0,37	1,04

Biosenzori pe bază de preoxidază

Preoxidaza din hrean (HRP) (EC 1.11.1.7.) este o oxidoreductază care conține hem ca grupare prostetică. Ea catalizează reacții care implică peroxizi, fluoruri și apă conform reacțiilor (6):

$$\begin{aligned} &\text{Fe(III)-R} + H_2O_2 \longrightarrow \text{Fe(II)=OR}\bullet + H_2O \\ &\text{Fe(II)=OR}\bullet + AH_2 \longrightarrow \text{Fe(II)=OR} + AH\bullet \\ &\text{Fe(II)=OR} + AH_2 \longrightarrow \text{Fe(III)-R} + AH\bullet + H_2O \\ &2AH\bullet \longrightarrow AH_2 + A \end{aligned} \qquad (6)$$

În tabelul 2 sunt prezentate constantele de inhibare obținute cu biosenzorul pe bază de HRP în diferiți solvenți.

Cel mai puternic inhibitor este metanolul. Prezența peroxizilor face centrii activi ai HRP (chiar în solvenți organici) predispuși interacțiunilor nucleofile. Prin adaosul de compuși nucleofili de tip inhibitor (de exemplu metilisocianatul) se mărește efectul inhibitor în solvenți organici polari. În funcție de polaritate, solvenții utilizați se pot clasifica astfel: metanol > 2-butanol > acetonitril. Eficiența scăzută a biosenzorului în 2-butanol, față de acetonitril (cu toată polaritatea ridicată) este atribuită naturii nefavorabile a altor proprietăți fizice cum ar fi vâscozitatea cinematică sau constanta dielectrică [28]. Vâscozitatea cinematică scăzută în acetonitril implică o mărire a mobilității reactanților și electronilor de-a curmezișul stratului enzimatic. O combinație a acestei proprietăți cu constanta dielectrică mare, care guvernează puterea forțelor electrostatice în jurul enzimei încărcate și a centrilor activi polari, are ca rezultat performanțele mai ridicate ale senzorului în acetonitril, decât în 2-butanol.

Comparând coeficientul Hill în diferiți solvenți se constată că cea mai mică deviere de la cinetica Michaelis-Menten se obține în 2-butanol, mediu în care eficiența senzorului este cea mai scăzută. Cea mai mare deviere se înregistrează în metanol, mediu în care eficiența senzorului este ridicată. Valoarea ridicată a lui *x* în metanol și implicit devierea de la natura hiperbolică a curbei de calibrare este atribuită interacțiunilor dintre metanol și HRP. Aceasta, deoarece metanolul acționează ca un ligand la centrii activi ai HRP [28].

Biosenzori pe bază de acetilcolinesterază

Acetilcolinesteraza (AChE) face parte din clasa hidrolazelor (EC 3.1.1.7.) și catalizează reacția de hidroliză a acetilcolinei, care este un neurotransmitor important al influxului nervos.

Din cauza bunei selectivități și specificități a inhibării AChE de către insecticidele organofosforice și carbamice, biosenzorii pe bază de AChE sunt des utilizați pentru decelarea acestor tipuri de substanțe toxice. Reacția (7) stă la baza detecției pesticidelor.

$$\begin{aligned} &\text{acetiltiocolina} + H_2O \xrightarrow[\text{AChE}]{} \text{tiocolina} + \text{acid acetic} \\ &2\ \text{tiocolina} \xrightarrow[\text{oxidare anodică}]{} \text{compus disulfurat} + 2H^+ + 2e^- \end{aligned} \qquad (7)$$

Studiile întreprinse în medii neapoase cu AChE imobilizată au permis clasificarea solvenților în trei grupe (fig. 2):

- solvenți organici puternic hidrofobi, nemiscibili cu apa, care nu afectează activitatea enzimatică;
- solvenți organici hidrofobi, parțial miscibili cu apa, care afectează o parte din activitatea enzimatică, dar prezența apei în fază de soluție păstrează partea neafectată din activitatea enzimatică;
- solvenți organici hidrofili (de exemplu alcooli), total miscibili cu apa, care inactivează total enzima prin distrugerea monostratului de apă necesar funcționării.

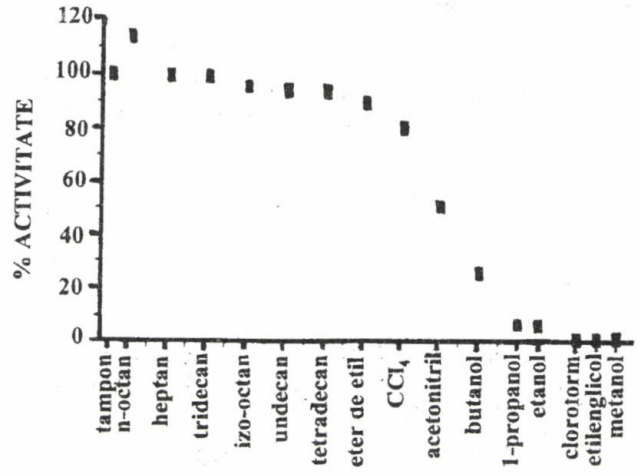


Fig. 2. Activitatea AChE imobilizate după 30 min de incubare în solvenți organici. Condiții experimentale: tampon fosfat 0,05 M, *p*H=8, temperatura 30°C, concentrația clorurii de acetiltiocolină 1,25 mM, 0,014 U AChE imobilizată

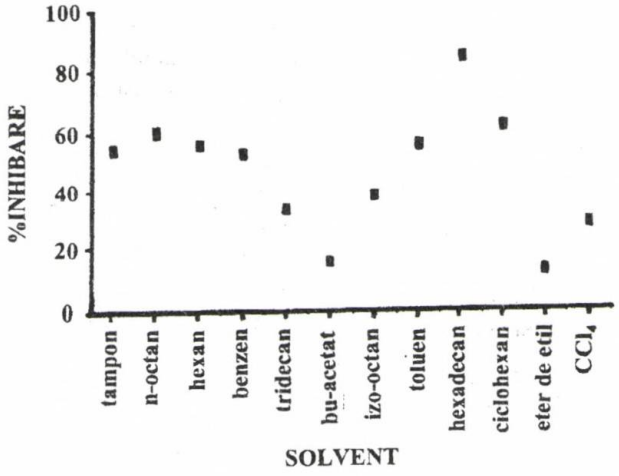


Fig. 3. Inhibarea AChE imobilizate după 30 min de incubare cu 10^{-5} M paraoxon.. Condiții experimentale: soluția de pesticid preparată în solvenți organici, concentrația clorurii de acetiltiocolină 1,25 mM, temperatura 30°C

Tabelul 3

CONSTANTE DE INHIBARE ALE BIOSENZORULUI DE BAZĂ DE AChE [29]

Solvent	Inhibitor	K_I, mM
acetonitril	neostigmina	0,0037
dimetilsulfoxid	neostigmina	0,0042
etanol	neostigmina	0,0037
metanol	neostigmina	0,004

Influența inhibitoare a neostigminei asupra AChE libere în prezența unor solvenți organici este prezentată în tabelul 3.

Inhibarea AChE imobilizate cu paraoxon 10^{-5} în prezența diferitelor tipuri de solvent este prezentată în figura 3.

În general activitatea AChE libere în medii organice este:

- slabă în solvenți hidrofili cu logP<2;
- moderată în solvenți cu 2<logP<4;
- puternică în solvenți hidrofobi cu logP>4.

În același timp activitatea AChE imobilizată este:

- nedecelabilă în solvenți hidrofili cu logP<0;
- variabilă în solvenți cu 0≤logP<2;
- puternică în solvenți hidrofobi cu logP≥2 [7].

Concluzii

După unii autori, din punct de vedere practic [8] este preferabil ca solventul să nu depășească 1-5% în soluția de măsură, în timp ce solvenții miscibili în apă pot ajunge la 10%.

Studiile menționate sugerează posibilitatea catalizei enzimatice în solvenți organici, atunci când structura centrului activ al enzimei nu este drastic perturbată de solventul organic și când este prezentă o cantitate suficientă de apă [16], chiar dacă aceasta reprezintă doar o fracțiune din monostratul necesar enzimei [12].

O cantitate mică de apă favorizează stabilitatea enzimei, transferul de masă al substratului hidrofob spre biocatalizator și echilibrul termodinamic al reacțiilor inverse [18].

Se presupune că toate enzimele pot funcționa în solvenți organici, problema constând în găsirea condițiilor optime (grosimea monostratului de apă, cantitatea de enzimă, solventul organic optim etc.) [10].

Există două modalități de a raționa în cazul catalizei în solvenți organici:

- termodinamic (de exemplu enzima "vrea" să lucreze prin înlocuirea mediului apos cu un solvent organic?)
- cinetic (de exemplu enzima este "capabilă" să lucreze prin înlocuirea mediului apos cu un solvent organic, datorită existenței barierelor cinetice insurmontabile?)

Abordarea termodinamică este ușor de explicat: este de neconceput ca valoarea scăzută a rezultantei interacțiunilor necovalente să mențină aceeași conformație termodinamic favorabilă a enzimei în orice tip de solvent organic.

Din punct de vedere cinetic cea mai verosimilă explicație este aceea că enzimele sunt active catalitic în solvenți organici, deoarece ele nu își pot schimba radical conformația nativă prin înlocuirea mediului apos cu un solvent neapos datorită apariției unor bariere cinetice. Această explicație este probată de experimente [3, 6]. Solventul hidrofob se presupune că exercită un efect specific asupra procesului de denaturare [6].

Rezultatele experimentale au demonstrat că:

- solvenții organici nemiscibili cu apa și suficient de hidrofobi constituie cele mai bune medii pentru cataliza enzimatică, din cauza capacității scăzute de a interacționa cu apa puternic legată la suprafața enzimei;
- solvenții organici miscibili cu apa sunt medii în care enzima este inactivă datorită denaturării monostratului de apă de către aceștia [14].

Bibliografie

1. DORDICK, J.S., Curr. Opinion Biotech, **2**, 1991, p. 401
2. FUKUI, S. și TANAKA, A., Endeavour, **9**, nr. 1, 1985, p. 10
3. ZAKS, A. și KLIBANOV, A.M., J. Biol. Chem., **263**, nr. 7, 1988, p. 3194
4. ZAKS, A., KLIBANOV, A.M., J. Amer. Chem. Soc., **108**, 1986, p. 2767
5. KLIBANOV, A.M., Chemtech, iunie, 1986, p. 354
6. TOSCANO, G., PIROZZI, D. și GRECO, G. Jr., Biotech. Lett, **12**, nr. 11, 1990, p. 821
7. MIONETTO, N., MARTY, J-L. și KARUBE, I., Biosens. Bioelectronics, **9**, 1994, p. 463
8. DURAND, P., NICAUD, J.M. și MALLEVIALLE, J., J. Anal. Toxicologi, **8**, 1984, p. 112
9. BUTLER, G., Enzyme Microb. Technol., **1**, 1979, p. 253
10. ZAKS, A. și KLIBANOV, A.M., Proc. Natl. Acad. Sci., USA, **82**, 1985, p. 3192
11. SAINI, S., HALL, G.F. și DOWNS, M.E.A. și TURNER, A.P.E., Anal. Chim. Acta, **249**, 1991, p. 1
12. LAMARE, S. și LEGOY, M.D., L'actualité chimique, **4**, 1995, p. 33
13. KLIBANOV, A.M., Anal. Biochemistry, **93**, 1979, p. 1

14. GORMAN, L.A.S.,DORDICK, J.S., Biotech. Bioeng., **39**, 1992, p. 392
15. RYU, K., DORDICK, J.S., Biochem., **31**, 1992, p. 2588
16. RESLOW, M., ADLERCREUTZ, P. și MATTIASSON, B., Eur. J. Biochem., **172**, 1988, p. 573
17. DOUZOU, P., Molecular & Cellular Biochemistry, **1**, nr. 1, 1973, p. 15
18. BATTISTEL, E. și BIANCHI, D., Influence of the solvent properties on protein stability in organic media în Stability and stabilization of the properties on protein stability in Buitelaar R.M., eds. Elsevier Sci, 1993, p. 13
19. SCHMID, R.D.,Advances in biochemical engineering, **12**, 1979, p. 41
20. SARTORE, L., CALICETI, P., SCHIAVON, O., MONFARDINI, C. și VERONESE, F.M., Applied Biochemistry and Biotechnology, **31**, 1991, p. 213
21. LOFAS, S., Pure & Appl. Chem.., **67**, nr. 5, 1995, p. 829
22. SCHNEIDER, L.V., Biotechnology and Bioengineering, **37**, 1991, p. 627
23. WANG, J., Talanta, **40**, nr. 12, 1993, p. 1905
24. RESLOW, M., ADLERCREUTZ, P. și MATTIASSON, B., Appl. Microbiol. Biotech., **26**, 1987, p. 1
25. WANG, J., DEMPSEY, E.. și EREMENKO, A.. Anal. Chim. Acta, **279**, 1993, p. 203
26. NOBLE, A., Journal of Chromatography, **642**, 1993, p. 3
27. DEAN, J.R., TOMLINSON, W.R., MAKOVSKAYA, V., CUMMING, R., HETHERRIDGE, M. și COMBER, M., Anal. Chem., **68**, 1996, p. 130
28. ADEYOJU, O., IWUOHA, E.I.și SMITH, M.R., Anal. Lett., **27**, nr. 11, 1994, p. 2071
29. RONZANI, N., Analusis, **22**, 1994, p. 249

Intrat în redacție:19.II.1997

Cea de-a XXXIII-a Conferință Internațională de Chimie Coordinativă

30 august - 4 septembrie 1998, Florența (Italia)

În perioada 30 august - 4 septembrie 1998 s-a desfășurat la Florența, Italia, cea de-a XXXIII-a Conferință Internațională de Chimie Coordinativă, organizată de Universitatea din Florența, Societatea de Chimie din Italia și sub înaltul patronaj al Președintelui Republicii Italiene.

Duminică, 30 august 1998, celor 1947 de participanți la Conferință (din care: 1016 participanți titulari, 554 participanți tineri, 70 organizatori, 18 sponsori și 289 persoane însoțitoare) le-au fost prezentate scurte alocuțiuni de bun venit și gânduri de viitor din partea organizatorilor și a președenției, precum și o conferință plenară a profesorului Helmut Sigel cu tema: *Ionii metalici în natură și viață.*

În cadrul celor 5 zile de conferințe au fost prezentate 1411 lucrări din care: 14 conferințe plenare, 235 conferințe pe 6 secțiuni și 1162 lucrări poster pe 7 domenii.

La această Conferință Internațională de Chimie Coordinativă România s-a prezenta cu un număr de 12 lucrări poster pe 4 domenii, ce au avut drept autori cadre didactice din facultățile de chimie și inginerie chimică de la Universitatea "Babeș Bolyai" din Cluj-Napoca și Universitatea din București.

Cea mai audiată conferință plenară a fost a laureatului Premiului Nobel pentru chimie, profesorul Jean-Marie Lehn, de la Universitatea Louis Pasteur din Paris, Franța, iar cea mai originală prezentare a unei conferințe plenare a fost a profesorului Alexander von Zelewsky, de la Universitatea din Fribourg, Elveția.

Scopul acestei Conferințe Internaționale, schimbul de idei și preocupări ale specialiștilor din domeniul Chimiei Coordinative a fost pe deplin realizat.

Dr. ing. CRISTINA ROȘU

TUDOR ROȘU
ANCA NICOLAE
ANCA EMANDI
MIRELA CĂLINESCU

Studiul unor combinații complexe ale Co(II) și Cu(II) cu derivați ai hidrazinei

C.Z.: 546.73 / 546.56

The paper presented some aspects regarding the synthesis of some Cu(II) and Co(II) complex combinations with hydrazine-derived ligands. The prepared complex combinations were characterizrd by electronic spectra studies, IR, RES and specific molar conductibility measurements.
It was appreciated that these Cu)II) and Co(II) complex combinations with the hydrazine-derived ligands are part of the distorted O_h symetry group.

În chimia coordinativă un rol important în procesul de coordinare îl au liganzii caracterizați de prezența mai multor grupe donoare. Astfel, derivații proveniți de la 3-formil-5,6-dihidroxibenziliden sau 2-formil-4-metoxibenziliden cu fenazinoilhidrazina pot favoriza coordinarea ionilor metalici prin mai multe grupări cromofore.

În anul 1979, Mihaceva L.H. și colaboratorii [1] au sintetizat și caracterizat prin studii spectrele de raze X combinațiile complexe ale Co(II) și Cu(II) cu liganzi derivați de la amida acidului nicotinic. Datele structurale indică o geometrie octaedrică a ionilor metalici și o coordinare a acestora la atomul de azot amidic.

Hughes, M.N. și colaboratorii [2], Nonoyama, M și colaboratorii [3] au demonstrat că în combinațiile complexe ale Co(II) și Cu(II) cu amide de la hidrazină, ionul metalic are o geometrie octaedrică. De asemenea, prin studiile spectrelor IR ale combinațiilor complexe respective, autorii au pus în evidență apariția benzii de absorbție, destul de intensă, de la 1530 cm^{-1} care poate fi atribuită frecvenței de vibrație a grupării amidice, $\nu_{>C=O}$ precum și benzile ascuțite de la 1595 la 1630 cm^{-1} specifice grupării $\nu_{>C=N}$. Aceste observații confirmă coordinarea atomului de oxigen al grupării amidice, precum și a unui atom de azot hidrazinic la ionii metalici Co(II) și Cu(II).

Partea experimentală

În lucrare s-a urmărit sinteza și caracterizarea în fază solidă a combinațiilor complexe ale Co(II) și Cu(II) cu 1-[3'-formil-4'-metoxi-6'-hidroxibenziliden]-2-fenazinoilhidrazina, (FBFH), 1-benziliden-2-fenazinoil-hidrazina, (BFH).

Pentru obținerea combinațiilor complexe ale Co(II) și Cu(II) cu liganzii menționați s-au preparat soluții metanolice de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ și $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Separat s-au preparat soluții metanolice din liganzii mai sus menționați. Soluțiile astfel preparate s-au amestecat în așa fel încât raportul de combinare M:L să fie aproximativ 1:2 (Cu(II):FBFH = 1:2; Cu(II):FBH = 1:2; Co(II):FBFH = 1:2; Co(II):FBH = 1:2). După o refluxare de aproximativ 45 min, soluțiile s-au răcit obținându-se precipitate colorate diferit. După filtrare, spălare cu metanol și uscare precipitatele au fost supuse analizei chimice elementare, determinându-se C, N, O, Cl% respectiv M(II)% (analizor Carlo Erba LA-1108, spectrofotometru de

Conf. dr. ROȘU, T., prof. dr. ANCA NICOLAE , chim. ANCA EMANDI și chim. MIRELA CĂLINESCU, Universitatea București, Facultatea de Chimie

absorbție atomică AAS1-N). Pentru caracterizarea combinațiilor complexe preparate s-au efectuat spectrele IR în pastila de KBr pe domeniul 4000-200 cm^{-1} (Spekord M-80, Carl Zeiss Jena); spectrele electronice în reflexie difuză folosind MgO ca matrice de diluare (spectrofotometru VSU-2P Carl Zeiss Jena, spectrofotometru Shimadzu-310 PS); spectrele RES (spectrofotometru Varian E-9 la temperatura camerei pe pulbere); măsurători de conductibilitate molară specifică utilizând ca solvent dimetilformamida (conductometru HACH TDS-meter).

Rezultate și discuții

Combinațiile complexe sintetizate se prezintă sub formă de pulberi microcristaline, diferit colorate, insolubile în apă, greu solubile în tetrahidrofuran și solubile în dimetilformamidă.

Analiza chimică elementară a condus la rezultatele prezentate în tabelul 1.

După cum se constată din datele prezentate, raportul de combinare M:L pentru toate combinațiile complexe preparate este de 1:2.

Tabelul 1

ANALIZA CHIMICĂ ELEMENTARĂ PENTRU COMBINAȚIILE COMPLEXE PREPARATE

Compus	C%		N%		O%		Cl%		M%	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
$Cu(FBFH)_2$	61,28	60,74	13,15	12,33	14,85	14,07	-	-	7,37	6,85
$Cu(FBAHCl)_2$	61,26	60,89	14,29	13,98	3,82	3,17	8,93	8,21	8,10	7,83
$Co(BFH)_2$	61,61	60,32	13,06	12,62	14,93	15,35	-	-	6,88	6,11
$Co(BFHCl)_2$	61,53	60,81	14,35	13,82	3,85	3,20	9,10	8,69	7,57	7,18

Tabelul 2

CONDUCTIBILITĂȚILE MOLARE SPECIFICE Λ_M ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$) PENTRU COMBINAȚIILE COMPLEXE PREPARATE

Compus	Λ_M ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$)
$CoC_{44}N_8O_8H_{30}$	36
$CoC_{40}N_8O_2H_{22}Cl_2$	24
$CuC_{44}N_8O_8H_{30}$	19
$CuC_{40}N_8O_2H_{22}Cl_2$	27

Conductibilitățile electrice molare ale soluției de concentrație 10^{-3}M în dimetilformamida, pentru toate combinațiile complexe preparate, au valori mai mici de 65 Ω^{-1} cm^2mol^{-1} (tabelul 2) confirmând caracterul de neelectrolit al acestora.

În scopul stabilirii modului de coordinare a liganzilor la ionii metalici Cu(II) și Co(II) s-au efectuat spectrele IR pe domeniul 4000-200 cm^{-1}.

Din datele prezentate în tabelul 3 se constată că benzile de absorbție specifice frecvențelor de vibrație ale grupărilor neimplicate în formarea legăturilor chimice cu ionii metalici Cu(II) și Co(II) rămân nemodificate.

În tabelul 3a sunt prezentate spectrele IR pentru combinațiile complexe ale Cu(II) și Co(II) cu ligandul FBFH.

Banda de absorbție de la 1670 cm^{-1}, cu intensitate pronunțată în spectrul ligandului, specifică vibrației de întindere $\nu_{>C=O}$ (amida I) se deplasează spre numere de undă mai mici și se scindează în două benzi de absorbție cu intensitate medie: 1625 cm^{-1}, 1638 cm^{-1} pentru combinația complexă a ionului Cu(II) și respectiv 1660 cm^{-1}, 1643 cm^{-1} pentru combinația complexă a ionului Co(II). Această comportare se poate atribui formării legăturii chimice a ligandului cu ionul metalic M(II) prin gruparea >C=O.

De asemenea, banda de absorbție de la 1620 cm^{-1} specifică frecvenței vibrației de valență $\nu_{>C=N}$ (legătura chimică $\nu_{>C=O}$ s-a format în urma condensării formilvanilinei cu fenazinoilhidrazina) se deplasează cu aproximativ 20 cm^{-1} spre numere de undă mai mici, la 1603 cm^{-1} pentru combinația complexă a ionului Cu^{2+} și respectiv la 1605 cm^{-1} pentru cea a ionului Co^{2+}, ceea ce confirmă coordinarea atomului de azot la ionii metalici respectivi.

Banda de absorbție de la 1160 cm^{-1}, foarte intensă și ascuțită, specifică frecvenței vibrației de valență $\nu_{Ar\text{-}OH}$ se deplasează, de asemenea, spre numere de undă mai mici cu aproximativ 15 cm^{-1} și își micșorează intensitatea. În spectrul IR al celor două combinații complexe această bandă se situează la 1145 cm^{-1} pentru combinația complexă a Cu(II), respectiv la 1148 cm^{-1} pentru cea a Co(II).

Tabelul 3

SPECTRELE IR ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE $MC_{44}N_8O_8H_{30}$; $MC_{40}N_8O_2H_{28}Cl_2$ ȘI LIGANZILOR $C_{22}N_4O_4H_{16}$; ȘI $C_{20}N_4OH_{14}$; (cm^{-1})

Compus	ν, cm^{-1}	Atribuire
$C_{22}N_4O_4H_{16}$	35715	$\pi \rightarrow \pi^*$
	30770	$n \rightarrow \pi^*$
$CoC_{44}N_8O_8H_{30}$	33200	$\pi \rightarrow \pi^*$
	29020	$n \rightarrow \pi^*$
	21100	$^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}(^4P)$
	16540	$^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}(^4F)$
	9120	$^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}(^4F)$
$CuC_{44}N_8O_8H_{30}$	34278	$\pi \rightarrow \pi^*$
	29435	$n \rightarrow \pi^*$
	15420	$z^2 \rightarrow x^2\text{-}y^2$
	10250	$xz,yz,xy \rightarrow x^2\text{-}y^2$
$C_{20}N_4OH_{14}$	35210	$\pi \rightarrow \pi^*$
	32430	$n \rightarrow \pi^*$
$CoC_{40}N_8O_2H_{22}Cl_2$	34015	$\pi \rightarrow \pi^*$
	31210	$n \rightarrow \pi^*$
	22840	$^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}(^4P)$
	17415	$^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}(^4F)$
	9260	$^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}(^4F)$
$CuC_{40}N_8O_2H_{28}Cl_2$	33890	$\pi \rightarrow \pi^*$
	31075	$n \rightarrow \pi^*$
	15940	$z^2 \rightarrow x^2\text{-}y^2$
	9850	$xz,yz,xy \rightarrow x^2\text{-}y^2$

De asemenea, în spectrele IR ale celor două combinații complexe apar benzi de absorbție, de intensitate mică, situate la 505, 475, 329 cm^{-1} și respectiv 250, 393, 308 cm^{-1}, care sunt atribuite frecvențelor de vibrație $\nu_{M\text{-}O}$ și respectiv $\nu_{M\text{-}N}$, $\delta_{N\text{-}M\text{-}N}$. Această ordine a valorilor frecvențelor vibrațiilor amintite este în concordanță cu valorile prezentate în lucrările [3-5].

Spectrele IR pentru combinațiile complexe ale Cu(II) și Co(II) cu ligandul BFH sunt prezentate în tabelul 3b.

Se constată ca și în cazul anterior, că banda de absorbție de la 1680 cm^{-1} din spectrul ligandului, specifică frecvenței de vibrație $\nu_{>C=O}$ (amida I) se deplasează, în spectrul combinațiilor complexe, spre numere de undă mai mici și se scindează în două benzi, indicând astfel coordinarea atomului de oxigen, din gruparea $>C=O$, la ionii metalici respectivi.

De asemenea, banda de absorbție de la 1625 cm^{-1} specifică frecvenței vibrației de întindere $\nu_{>C=N}$ se deplasează în spectrul combinațiilor complexe spre numere de undă mai mici cu aproximativ 20 cm^{-1}. Această comportare indică coordinarea atomului de azot la ionii metalici Cu(II) și Co(II).

Analiza spectrului IR, pentru ambele combinații complexe, în domeniul numerelor de undă joasă a evidențiat prezența unor noi benzi cu intensitate scăzută, cuprinse între 270 cm^{-1} și 540 cm^{-1}. Aceste benzi de absorbție s-au atribuit frecvențelor de vibrație $\nu_{M\text{-}O}$ și $\nu_{M\text{-}N}$ ale căror valori sunt în concordanță cu valorile prezentate în lucrare [5] pentru combinații complexe cu geometrie octaedrică. Benzile de absorbție de la 276 cm^{-1} și respectiv 294 cm^{-1} s-au atribuit frecvențele vibrațiilor de valență $\nu_{M\text{-}Cl}$ [6,7].

Din tabelul 3.a,b se observă că pentru liganzii FBFH și BFH apar benzi de absorbție la 1044 cm^{-1} și respectiv 1037 cm^{-1}, specifice frecvențelor vibrațiilor de întindere $\nu_{N\text{-}N}$. În spectrele IR ale celor patru combinații complexe ale ionilor Cu(II) și Co(II) aceste benzi se deplasează cu 10-15 cm^{-1} spre numere de undă mai mari confirmând coordinarea atomului de azot hibridizat sp^2 la ionii metalici [8]. Benzile corespunzătoare tranzițiilor electronice și atribuite acestora pentru combinațiile complexe preparate și liganzi sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

SPECTRELE ELECTRONICE ȘI ATRIBUIREA TRANZIȚIILOR (cm^{-1})

Compus	ν, cm^{-1}	Atribuire
$C_{22}N_4O_4H_{16}$	35715	$\pi \rightarrow \pi^*$
	30770	$n \rightarrow \pi^*$
$CoC_{44}N_8O_8H_{30}$	33200	$\pi \rightarrow \pi^*$
	29020	$n \rightarrow \pi^*$
	21100	$^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}(^4P)$
	16540	$^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}(^4F)$
	9120	$^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}(^4F)$
$CuC_{44}N_8O_8H_{30}$	34278	$\pi \rightarrow \pi^*$
	29435	$n \rightarrow \pi^*$
	15420	$z^2 \rightarrow x^2\text{-}y^2$
	10250	$xz,yz,xy \rightarrow x^2\text{-}y^2$
$C_{20}N_4OH_{14}$	35210	$\pi \rightarrow \pi^*$
	32430	$n \rightarrow \pi^*$
$CoC_{40}N_8O_2H_{22}Cl_2$	34015	$\pi \rightarrow \pi^*$
	31210	$n \rightarrow \pi^*$
	22840	$^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}(^4P)$
	17415	$^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}(^4F)$
	9260	$^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}(^4F)$
$CuC_{40}N_8O_2H_{28}Cl_2$	33890	$\pi \rightarrow \pi^*$
	31075	$n \rightarrow \pi^*$
	15940	$z^2 \rightarrow x^2\text{-}y^2$
	9850	$xz,yz,xy \rightarrow x^2\text{-}y^2$

Tabelul 5

PARAMETRII ELECTRONICI AI CÂMPULUI LIGANZILOR PENTRU COMBINAȚIILE COMPLEXE ALE Co(II) (cm^{-1})

Parametri	$CoC_{44}N_8O_8H_{30}$	$CoC_{40}N_8O_2H_{22}Cl_2$
10Dq	7420	8155
B	690	820
β	0,710	0,844
Δ_t	390	647
Δ_s	652	548

Tabelul 6

VALORILE PARAMETRILOR DE SCINDARE, g, PENTRU COMBINAȚIILE COMPLEXE ALE Cu(II)

Parametru {g}	$CuC_{44}N_8O_8H_{30}$	$CuC_{40}N_8O_2H_{28}Cl_2$
g_x	2,077	2,005
g_y	2,142	2,204
g_z	2,266	2,175

După cum se constată din datele prezentate în tabel, benzile de absorbție specifice grupului cromofor al liganzilor sunt cuprinse în intervalul 30770-38315 cm^{-1}.

În cazul combinațiilor complexe, benzile de absorbție menționate se regăsesc în spectrul acestora, dar sunt deplasate spre frecvențe mai mici și în plus apar benzi datorate tranzițiilor *d-d*.

Atribuirea tranzițiilor electronice pentru combinațiile complexe ale Co(II) s-a făcut utilizând o diagramă de scindare în concordanță cu datele prezentate de Meredith P.L. și colaboratorii [9]. Driessen W.L. și colaboratorii [10], iar pentru combinațiile complexe ale Cu(II) s-a utilizat o diagramă de scindare pentru o geometrie octaedrică distorsionată [11, 12].

Valorile frecvențelor tranzițiilor electronice pentru toate combinațiile complexe indică o geometrie octaedrică distorsionată. Această afirmație este în concordanță și cu valorile parametrilor electronici ai câmpului liganzilor (tabelul 5) calculați pentru combinațiile complexe ale Co(II).

Valorile diferite ale parametrilor de scindare Δ_t și Δ_s ale celor două combinații complexe ale Co(II) indică prezența ionilor de clor în sfera de coordinare a ionului metalic.

De asemenea, valoarea parametrului β sugerează faptul că legătura chimică în combinația complexă $CoC_{40}N_8O_2H_{22}Cl_2$ are un caracter ionic mai pronunțat decât în combinația complexă $CoC_{44}N_8O_8H_{30}$.

Valorile tensorului g obținute din spectrele RES pentru combinațiile complexe ale Cu(II) sunt prezentate în tabelul 6.

Intensitatea benzilor și anizotropia parametrilor g_x și g_y, din planul ecuatorial se datorează, probabil, interacțiilor diferite cu leganzii, ceea ce determină o distorsiune destul de accentuată [13].

Corelând valorile determinărilor experimentale se poate afirma că toate combinațiile complexe preparate aparțin grupului de simetrie octaedric distorsionat.

Concluzii

- S-au sintetizat combinații complexe noi cu derivați ai hidrazinei;
- S-au efectuat determinări spectrale și magnetice pe pulberile microcristaline ale combinațiilor complexe preparate;
- Deși s-a pornit, în sinteza combinațiilor complexe, de la $MX_2 \cdot nH_2O$, totuși grupul cromofor prezent în combinațiile respective nu este același ($MO_2N_2Cl_2$; MO_4N_2);
- Deplasarea frecvențelor de vibrație în spectrele IR ale combinațiilor complexe spre numere de undă mai mici ale acelorași grupări implicate în coordinarea ionului metalic este în funcție de natura acestuia;
- Prezența ionilor Cl^- în sfera de coordinare influențează natura legăturii chimice în combinațiile complexe preparate;
- Combinațiile complexe preparate ale Cu(II) și Co(II) aparțin grupului de simetrie O_h distorsionat.

Bibliografie

1. MIHACEVA, L.H., Koord. Kim., **5**, 1979, p. 12
2. HUGHES, M.N. și RUTT, K.J., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, p. 1311
3. NONOYAMA, M., TOMITA, S. și YAMASAKI, K., Inorg. Acta, **12**, 1975, p. 33
4. LEVER, A.P.B., Inorg. Chem., **19**, 1971, p. 47
5. NAKAMOTO, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, J. Wiley, New York, 1986
6. CARSON, B.R., GERRARD, D.L. și ALLAN, J.R., Thermochim. Acta, **153**, 1989
7. PATON, A.D., ALLAN, J.R. și TURVEY, K., Thermochim. Acta, **153**, 1991, p. 293
8. HUANG, G.S. și LIANG, Y.M., J. Coord. Chem., **26**, 1992, p. 237
9. MEREDITH, P.L. și PALMER, R.A., Inorg. Chem., **10**, 1971, p. 1546
10. DRIESSEN, W.L. și GROENEVELD, W.L., Rev. Trav. Chim. Pays., **90**, 1971, p. 95
11. OLSEN, C.D., BASU, G. și BELFORD, R.L., J. Coord. Chem., **1**, 1971, p. 17
12. LEVER, A.B.P., Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, 1984
13. SMITH, T.D. și PILBROW, J.R., Coord. Chem. Rev., **13**, 1979, p. 173

Intrat în redacție: 13. VIII. 1997

HORIA PAVEN

Efecte reodinamice în compozite polimerice binare.
I. Cuplajul morforeologic Π

C.Z.: 678.532.135

Taking into account the basic mixing rule for the Π-like morphorheological coupling in case of solid binary polymer composites with linear viscoelastic components, the modulus-modulus, modulus-compliance, compliance-modulus and compliance-compliance relationships are established. The effect of frequency and composition upon different rheodynamical properties are pointed out by computer aided simulation.

Obținerea de noi compozite polimerice cu proprietăți reologice controlate necesită identificarea și clarificarea particularităților dependenței proprietăților relevante ale compozitului de cele ale componenților, compoziție, morfologie precum și de efectele de interfață [1-3]. În plus, tipic materialelor polimerice, trebuie avut în vedere efectul frecvenței și/sau temperaturii asupra comportării reologice în condiții dinamice de solicitare [4, 6]. În consecință, pentru evaluarea tendințelor specifice de variație a caracteristicilor vâscoelastice în cazul compozitelor polimerice reale, prezintă interes nemijlocit folosirea modelării și simulării asistate de calculator.

Compozitele polimerice prezintă diferite tipuri de clase morfologice determinate, pe de o parte, de caracteristicile structurale ale componenților, iar pe de altă parte, de particularitățile procesului de prelucrare și /sau modificare [7, 8]. Astfel, pentru un compozit obținut pe baza unor componenți dați rezultă, de fapt, un set de proprietăți potențiale. Prin urmare, legile de amestec, care exprimă dependența proprietăților compozitului de proprietățile componenților, reflectă în ultimă instanță interacțiunile efective, controlate morfologic și ponderate compozițional. Rezultă astfel, în mod firesc, necesitatea unei analize sistematice atât a cuplajelor fundamentale, directe, de tip - Π sau - Σ [9], cât și a cuplajelor care implică niveluri ierarhizate de interacțiune, respectiv cuplajele -A, H; -T și -N [10- 12].

Caracterizarea reodinamică

În condiții dinamice de solicitare sinusoidală, comportarea vâscoelastică liniară a materialelor polimerice în stare solidă se caracterizează prin modulul de elasticitate complex, E*, sau prin complianța complexă, J*, conform relațiilor:

$$\sigma = E^* \varepsilon \qquad (1.1), \qquad \varepsilon = J^* \sigma \qquad (1.2)$$

în care σ, ε reprezintă tensiunea, respectiv deformația, iar

$$E^* = E' + i E'' \qquad (2.1), \qquad J^* = J' - i J'' \qquad (2.2)$$

unde E', J' și respectiv E", J" sunt componentele de înmagazinare și respectiv de pierderi ale modulului sau complianței.

Dr. fiz. PAVEN, H., Institutul de Cercetări Chimice, București

Ţinând seama de definiţia factorului de pierderi mecanice

$$\beta = tg\delta = E''/E' = J''/J' \qquad (3)$$

se obţine:

$$E^* = E'(1+i\beta) \quad (4.1), \qquad J^* = J'(1-i\beta) \qquad (4.2)$$

În plus, pentru aprecierea nivelului de amortizare, se defineşte capacitatea de amortizare specifică

$$S = \sin\delta = \beta / (1+\beta^2)^{1/2} \qquad (5)$$

Pe de altă parte, există relaţii bine definite între modul şi complianţă. Astfel:

$$\begin{aligned} &E^* = 1/J^*, \quad E = 1/J \\ &E^2 = E'^2 + E''^2, \quad J^2 = J'^2 + J''^2 \\ &E' = J'/J^2, \; E'' = J''/J^2, \; J' = E'/E^2, \; J'' = E''/E^2 \end{aligned} \qquad (6)$$

Mărimile reodinamice caracteristice care apar în relaţiile (1)-(6) depind în general de frecvenţă şi temperatură şi se utilizează pentru caracterizarea proprietăţilor vâscoelastice liniare ale componenţilor şi compozitului.

Modelarea reodinamică a legilor de amestec

În cazul unui compozit polimeric binar c (=a/b) cu componenţi cu comportare vâscoelastică liniară (a şi b), legea de amestec corespunzătoare cuplajului morforeologic fundamental Π (de tip Voigt) este, în condiţii dinamice de solicitare, de forma

$$E_c^* = v_a E_a^* + v_b E_b^* \qquad (7.1); \qquad 1/J_c^* = v_a/J_a^* + v_b/J_b^* \qquad (7.2)$$

unde v_a, v_b sunt fracţiile de volum corespunzătoare componenţilor caracterizaţi prin E^*_a, J^*_a şi respectiv E^*_b, J^*_b.

Având în vedere că mărimile reodinamice direct accesibile sunt fie de tipul modulului, fie de tipul complianţei, există posibilităţi diferite de exprimare a legii de amestec (7): modul (compozit) - modul (componenţi), modul (compozit) - complianţă (componenţi), complianţă (compozit) - modul (componenţi) şi complianţă (compozit) - complianţă (componenţi).

Dependenţe modul - modul

$$E_c' = v_a E_a' + v_b E_b', \quad E_c'' = v_a E_a'' + v_b E_b'' \qquad (8.2)$$

$$\beta_c = (v_a E_a'' + v_b E_b'') / (v_a E_a' + v_b E_b') \qquad (8.3)$$

$$\beta_c = (v_a E_a' \beta_a + v_b E_b' \beta_b) / (v_a E_a' + v_b E_b') \qquad (8.3')$$

Dependenţe modul - complianţă

$$E_c' = v_a J_a'/J_a^2 + v_b J_b'/J_b^2 \quad (9.1), \qquad E_c'' = v_a J_a''/J_a^2 + v_b J_b''/J_b^2 \qquad (9.2)$$

$$\beta_c = (v_a J_a''/J_a^2 + v_b J_b''/J_b^2) / (v_a J_a'/J_a^2 + v_b J_b'/J_b^2) \qquad (9.3)$$

$$\beta_c = (v_a J_b^2 J_a' \beta_a + v_b J_a^2 J_b' \beta_b) / (v_a J_b^2 J_a' + v_b J_a^2 J_b') \qquad (9.3')$$

Dependențe complianță - modul

$$E'_c = (v_a E'_a + v_b E'_b)/x \quad (10.1), \qquad E''_c = (v_a E''_a + v_b E''_b)/x \quad (10.2)$$

$$\beta_c = (v_a E''_a + v_b E''_b)/(v_a E'_a + v_b E'_b) \quad (10.3)$$

$$\beta_c = (v_a E'_a \beta_a + v_b E'_b \beta_b)/(v_a E'_a + v_b E'_b) \quad (10.3')$$

unde:

$$x = v_a^2 E_a^2 + v_b^2 E_b^2 + 2 v_a \cdot v_b \, (E'_a \cdot E'_b + E''_a \cdot E''_b) \quad (10.4)$$

Dependențe complianță - complianță

$$J'_c = (v_a J_b^2 J'_a + v_b J_a^2 J'_b)/y \quad (11.1), \qquad J''_c = (v_a J_b^2 J''_a + v_b J_a^2 J''_b)/y \quad (11.2)$$

$$\beta_c = (v_a J_b^2 J''_a + v_b J_a^2 J''_b)/(v_a J_b^2 J'_a + v_b J_a^2 J'_b) \quad (11.3)$$

$$\beta_c = (v_a J_b^2 J'_a \beta_a + v_b J_a^2 J'_b \beta_b)/(v_a J_b^2 J'_a + v_b J_a^2 J'_b) \quad (11.3')$$

unde:

$$y = v_a^2 J_b^2 + v_b^2 J_a^2 + 2 v_a \cdot v_b \, (J'_a \cdot J'_b + J''_a \cdot J''_b) \quad (11.4)$$

Relațiile (8) - (11) se caracterizează prin diferite grade de complexitate, remarcându-se că exprimarea dependenței modul-modul, (8), evidențiază forma cea mai simplă, iar cea a dependenței complianță - complianță, (11), cea mai complicată, în timp ce dependențele modul - complianță, (9), și respectiv complianță - modul, (10), ocupă o poziție intermediară.

Dependența de temperatură și frecvență a mărimilor reodinamice exprimate prin legile de amestec (8.1) - (8.4), (9.1) - (9.4), (10.1) - (10.4) și (11.1) - (11.4) este influențată de particularitățile comportării componenților. De regulă, efectul temperaturii se ia în considerare prin intermediul parametrilor reologici, iar dependența de frecvență se stabilește pe baza ecuației reologice model.

În cazul comportării de solid vâscoelastic liniar standard (modelul Zener, de ordinul (1 1)) ecuația reologică este de forma:

$$p_0 \sigma + p_1 D\sigma = q_0 \varepsilon + q_1 D\varepsilon \quad (12)$$

și, prin urmare, corespunzător modulului complex rezultă:

$$E'(\omega, T) = (A_0 + A_1 B_1 \omega^2)/(1 + B_1^2 \omega^2) \quad (13.1)$$

$$E''(\omega, T) = (A_1 - A_0 B_1)\omega/(1 + B_1^2 \omega^2) \quad (13.2)$$

$$\beta(\omega, T) = (A_1 - A_0 B_1)\omega/(A_0 + A_1 B_1 \omega^2) \quad (13.3)$$

unde $A_0 = A_0(T) = q_0/p_0$, $A_1 = A_1(T) = q_1/p_0$, $B_1 = B_1(T) = p_1/p_0$.

Pe de altă parte, corespunzător complianței complexe se obține:

$$J'(\omega, T) = (C_0 + C_1 D_1 \omega^2)/(1 + D_1^2 \omega^2) \qquad (14.1)$$

$$J''(\omega, T) = (C_1 + C_0 D_1)\omega/(1 + D_1^2 \omega^2) \qquad (14.2)$$

$$\beta(\omega, T) = (C_1 + C_0 D_1)\omega/(C_0 + C_1 D_1 \omega^2) \qquad (14.3)$$

unde $C_0 = C_0(T) = \eta_0/\varrho_0$, $C_1 = C_1(T) = \eta_1/\varrho_0$, $D_1 = D_1(T) = \varrho_1/\varrho_0$.

Forma simetrică a ecuației reologice (12) conduce la relațiile similare (13), (14), astfel încât rezultatele obținute în cazul utilizării marimilor reodinamice de tipul E sunt aplicabile și în cazul J. În consecință, se consideră cazul mărimilor de tipul E, varianta modul-modul.

Simularea efectelor reodinamice

Ilustrarea efectelor reodinamice în cazul cuplajului morforeologic fundamental Π, pentru care legea de amestec este de tipul aditivității directe dacă se are în vedere E, se efectuează prin simularea numerică a mărimilor caracteristice:

- modulul de elasticitate dinamic, EV1 = EV1 (X, V), **(8.1.)**;
- modulul de pierderi mecanice , EV2 = EV2 (X, V), **(8.2.)**;
- factorul de pierderi mecanice, TV = TV (X, V), **(8.3.), (8.3')**;
- capacitatea de amortizare specifică, SV = SV (X, V), **(5)**;

unde X reprezintă frecvența (ω), iar V este fracția de volum (v_b).

Valorile tipice ale parametrilor reodinamici ai componenților sunt - A_0(Pa), B_1(s/rad) -

$$\lg A_{0a} = 6, \quad \lg A_{1a} = 8, \quad \lg B_{1a} = -1$$

$$\lg A_{0b} = 6, \quad \lg A_{1b} = 6, \quad \lg B_{1b} = -3$$

iar frecvența variază în intervalul logaritmic cuprins între -1 și 4, în timp ce pentru compoziție se consideră domeniul de variație de la 0 la 1.

Rezultatele obținute sub forma unor reprezentări tridimensionale sunt prezentate în figura 1, remarcându-se efecte net diferențiate de compunere a contribuției componenților în funcție de particularitățile dependenței de compoziție și frecvență a diferitelor caracteristici reodinamice.

În cazul modulului de elasticitate dinamic EV1 (fig. 1.1), se remarcă o creștere cu frecvența, atât pentru componenți cât și pentru compozit. Variația are loc între palierul inferior, corespunzător frecvențelor joase, și palierul superior, determinat de frecvențele înalte, iar atingerea palierului superior se realizează mai întâi de către componentul cu timp de relaxare superior (frecvență mai scăzută). Pe de altă parte, pentru diferite frecvențe, EV1 se caracterizează prin viteze de variație cu compoziția diferențiate în funcție de valorile mărimilor reodinamice ale componenților.

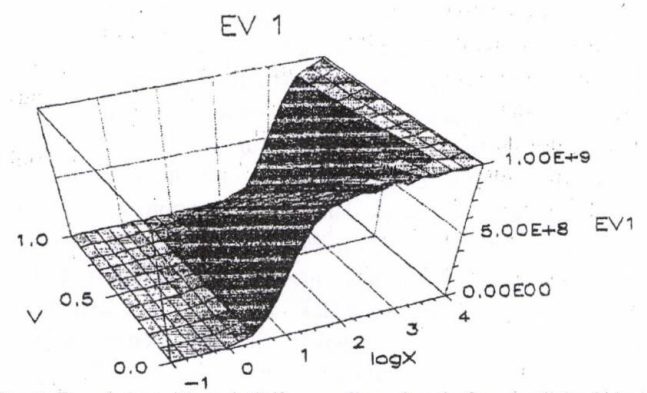


Fig. 1. Dependența proprietăților reodinamice de frecvență (rad/s) și compoziție: 1.1. Modulul de elasticitate dinamic (Pa)

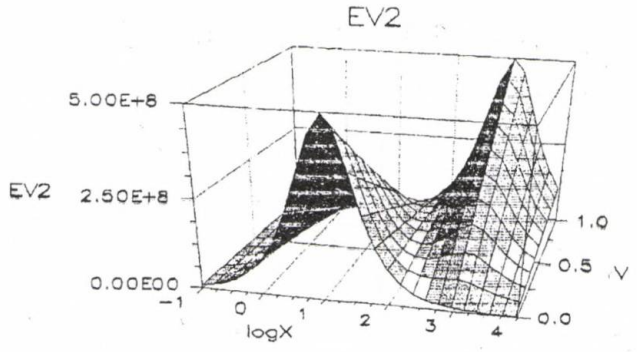


Fig. 1. Dependența proprietăților reodinamice de frecvență (rad/s) și compoziție: 1.2. Modulul de pierderi mecanice (Pa)

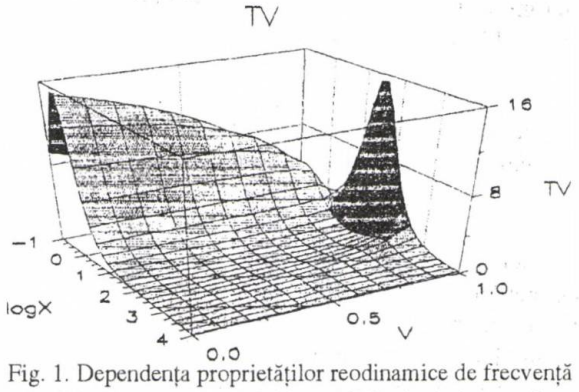


Fig. 1. Dependența proprietăților reodinamice de frecvență (rad/s) și compoziție: 1.3. Factorul de pierderi mecanice

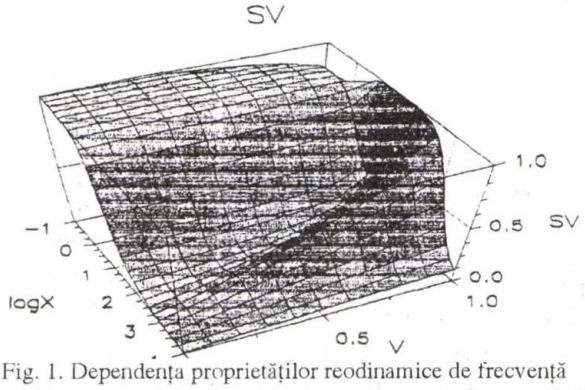


Fig. 1. Dependența proprietăților reodinamice de frecvență (rad/s) și compoziție: 1.4. Capacitatea de amortizare specifică

Modulul de pierderi mecanice, EV2, se distinge prin tendința de a prezenta picuri caracteristice la frecvențe bine definite, corespunzătoare timpilor de relaxare ai componenților (fig. 1.2). Intensitatea picurilor este ponderată prin intermediul fracției de volum, observându-se, cu excepția componenților - a(v=0) și b (v=1) - respectiv a unei frecvențe bine definite, existența ambelor picuri. În plus, dependența de compoziție, pentru o frecvență dată, evidențiază tendințe net diferite, chiar opuse, în funcție de domeniile determinate de valorile timpilor de relaxare ai componenților.

Factorul de pierderi mecanice, TV, exprimă efectul combinat al variației lui EV1 și EV2, conform relației (3), (fig. 1.3). Astfel, pentru o compoziție dată, efectul net constă în evidențierea de picuri tipice, la alte frecvențe decât cele corespunzătoare lui EV2. Pe de altă parte, se remarcă efectul mai extins, din punctul de vedere al compoziției, al componentului caracterizat printr-un timp de relaxare superior.

În sfârșit, capacitatea de amortizare specifică, SV, (fig. 1.4) exprimă efectul unei combinații specifice a variațiilor lui EV1 și EV2, conform relațiilor (3) și (5), remarcându-se o aplatizare a picurilor caracteristice proceselor de relaxare. În consecință, pentru o compoziție dată, valorile maxime ale lui SV ocupă un domeniu relativ larg de variație a frecvenței, iar legile de amestec evidențiază tendințe sensibil diferite de cele pentru EV2 și respectiv TV, tendințe care se amplifică la valori importante ale lui TV.

Ţinând seama că există diferite criterii de evaluare a efectelor reodinamice pe baza celor patru mărimi caracteristice E', E", β şi S, ilustrarea principalelor tendinţe de variaţie permite unificarea diferitelor interpretări şi formularea unor aprecieri consecvente privind potenţialul real al compozitelor polimerice.

Concluzii

Identificarea tendinţelor relevante de variaţie a proprietăţilor reologice ale compozitelor polimerice în condiţii dinamice de solicitare se bazează pe luarea în considerare a particularităţilor comportării vâscoelastice a materialelor polimerice.

Abordarea cazului cuplajului morforeologic fundamental de tip Π, corespunzător "deformării uniforme" a compozitului, şi stabilirea, pe baza legii de amestec, a diferitelor dependenţe specifice, oferă posibilitatea simulării efectelor reodinamice.

Obţinerea reprezentarilor tridimensionale permite evidenţierea efectelor individuale şi combinate ale compoziţiei şi frecvenţei asupra diferitelor caracteristici reodinamice şi aprecierea posibilităţilor de control al comportării compozitului în condiţii dinamice de solicitare.

Bibliografie

1. JANDA, R., Kunststoffverbundsysteme, VCH, Veinheim, 1990
2. MENGES, G., Werkstoffkunde Kunststoffe, Carl Hanser, München, 1990
3. GIESEKUS, H., Phänomenologische Rheologie, Springer, Berlin, 1994
4. DOBRESCU, V. şi PAVEN, H., Rev. Chim. (Bucureşti), **30**, nr. 10, 1979, p. 959
5. DOBRESCU, V. Rev. Chim. (Bucureşti), **30**, nr. 11, 1993, p.1065
6. PAVEN, H. şi DOBRESCU, V. Internat. Chem. Eng., **34**, nr. 1, 1993, p. 114
7. PAVEN, H. şi DOBRESCU, Internat. Chem. Eng., **34**, nr. 1, 1994, p.127
8. PAVEN H. şi POPOVICS, S., Rev. Chim. (Bucureşti), **44**, nr. 12, 1993, p.1046
9. PAVEN, H., Rev. Chim. (Bucureşti), **47**, nr. 7, 1996, p. 636
10. PAVEN, H., Rev. Chim. (Bucureşti), **47**, nr. 10, 1996, p. 922
11. PAVEN, H., Rev. Chim. (Bucureşti), **48**, nr. 2, 1997, p. 113
12. PAVEN, H., Rev. Chim. (Bucureşti), **48**, nr. 9, 1997, p. 773

Intrat în redacţie: 26.VII.1998

CHIMINFORM DATA VĂ OFERĂ:

- TRANSFER DE TEHNOLOGII
- CERTIFICAREA CALITĂŢII PRODUSELOR CHIMICE ŞI PETROCHIMICE CONFORM NORMELOR EUROPENE (EN) ŞI INTERNAŢIONALE PRIN ***MARCA CCH***
- CERCETARE DOCUMENTARĂ PRIVIND BREVETELE DE INVENŢII PENTRU DIVERSE TEHNOLOGII ŞI PRODUSE
- SERVICII INTERNET / INTRANET, REDACTARE DE PAGINI WEB
- EDITARE ŞI TIPĂRIRE DE REVISTE, CĂRŢI, BROŞURI, PLIANTE ŞI PROSPECTE
- IMPORT - EXPORT ÎN DOMENIUL INDUSTRIEI CHIMICE ŞI PETROCHIMICE
- ORGANIZARE DE EXPOZIŢII ŞI SIMPOZIOANE
- CURSURI POSTUNIVERSITARE
- BAZE DE DATE. PROCESAREA INFORMAŢIEI
- CERCETARE DOCUMENTARĂ DIVERSĂ
- SERVICII DE TEHNOREDACTARE ŞI TIPĂRIRE ASISTATĂ DE CALCULATOR
- SERVICII DE CONSULTING TEHNIC ŞI ECONOMIC
- SERVICII DE PUBLICITATE
- SERVICII DE TRADUCERE ŞI RETROVERSIUNE
- SERVICII DE BIBLIOTECĂ GRATUITE

TRANDAFIR C. RUGINĂ
CONSTANTIN GHIRVU

Comportamentul suprafețelor de siliciu în timpul chemosorbției unor gaze

I. Chemosorbția pe suprafețe de tip extrinsec

C.Z.: 541.183

This study is based upon the limit layer theory provisions, applied to the chemisorbtion on semiconductors, which is specifying that the current strenght crossing a semiconductor chip gets modified because of the electronic transfer (e.t) at the solid-gas interface, following the modification of the charge bearers number, electrones or holes. The CH_3Cl, CH_4, H_2, N_2, O_2 and NH_3 chemosorbtion was studied in the 10^{-2}-1013 mbars pressure range and at 4 different temperatures (i.e. 20,50,100 and 150°C).

Considerații teoretice

Teoria stratului limită aplicată la chemosorbția pe semiconductori este o extindere a teoriei stratului de baraj [1] referitoare la procesele de t.e. la interfața metal-semiconductor, pentru fenomenele ce au loc la interfața gaz (donor sau acceptor de electroni) - semiconductor extrinsec (de tip *p* sau *n* [2-6].

În esență teoria precizează că, dacă în timpul fenomenului de chemosorbție se înregistrează o scădere a curentului ce străbate pastila de semiconductor, aceasta se datorează în exclusivitate unui t.e.:

- de la gaz către suprafața de tip *p*, sau
- de la suprafața de tip *n* către gaz.

Dacă în timpul fenomenului de chemosorbție se înregistrează o creștere a valorii curentului ce străbate pastila semiconductoare, aceasta se datorează t.e.;

- de la gaz către suprafața de tip *n* sau
- de la suprafața de tip *p* către gaz.

Din punct de vedere al sorbitului se poate vorbi despre o chemosorbție anionică în cazul când gazul cedează electroni suprafeței și despre o chemosorbție cationică, dacă acesta primește electroni de la suprafață.

Descrierea instalației experimentale

Variația intensității curentului în pastila semiconductoare, ca urmare a modificării numărului purtătorilor de sarcină în timpul fenomenului de chemosorbție, s-a urmărit pe o instalație experimentală de laborator, a cărei schemă de principiu este redată în figura 1.

Partea principală a instalației o constituie celula de chemosorbție I. Ea constă dintr-un tub de cuarț 1, cu diametrul interior, ϕ = 28 mm și înălțimea 100 mm, fixat între două discuri de oțel inox, 2,2' cu diametrul ϕ= 64 mm. Discul 2, din partea superioară a celulei de chemosorbție este prevăzut cu un orificiu de admisie a gazelor 3, un orificiu 4 cuplat la un agregat de vid II și o joj ă termică 5 conectată la un aparat electronic de măsurare a vidului, III. Pastila de semiconductor 6, având dimensiunile 14 x 12 x 3 mm este fixată între contactul dublu format din discul inferior 2' și contactul mobil 7 presat de arcul 8.

Dr. chim. RUGINĂ C. T., Institutul de Chimie "P. Poni" Iași; prof. dr. ing. GHIRVU, C., Universitatea "Al. I. Cuza", Facultatea de Chimie, Iași

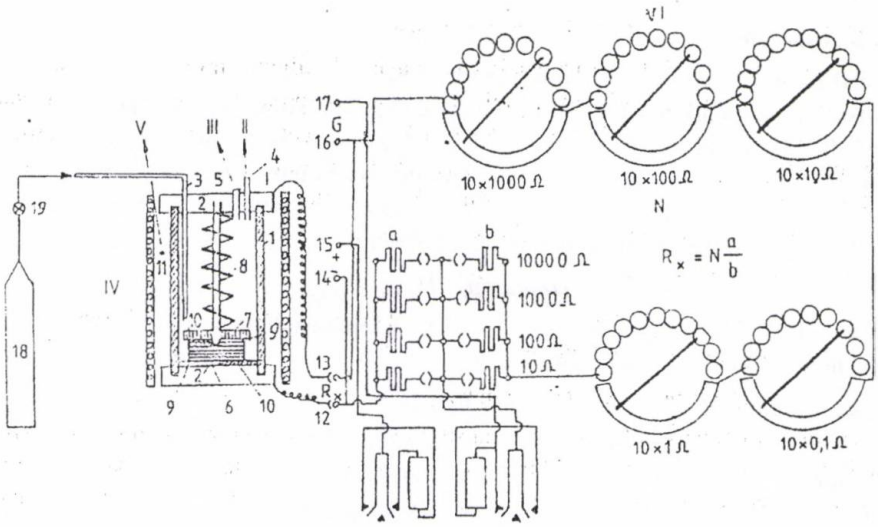


Fig. 1. Instalație experimentală pentru studiul chemosorbției
I- celula de chemosorbție; II- agregat pentru realizarea vidului; III-aparat pentru măsurarea vidului realizat; IV- cuptor electric tubular; V-aparat electronic 1 RT-96 pentru stabilirea și reglarea automată a temperaturii dorite; VI-punte Eheatstone (VEB Messtechnik, Mellemback, AP. nr. 40017&. 1-tub de cuarț; 2,2'-discuri (flanșe) din oțel inox V4-A; 3-orificiu de admisie a gazelor; 4-orificiu de vidare; 5-joj ă termică; 6-pastilă de siliciu; 7-contact mobil; 8-arc pentru presarea contactului mobil; 9-9'-semidiscuri de cupru; 10-10'-semidiscuri de teflon; 11-element termocuplu (Fe-Co); 12,13-puncte de joncțiune cu puntea Wheatstone;14-15-puncte de alimentare a punții cu tensiunea stabilizată; 16,17-puncte de conectare a galvanometrului; 18-recipienți pentru gaze, 19-robinet cu ac

Contactul mobil 7 și discul inferior 2' al celulei de chemosorbție sunt placate cu semidiscuri de cupru 9,9' și semidiscuri din teflon 10,10'. Pentru a preveni impurificarea pastilei semiconductoare cu atomi de cupru proveniți din semidiscurile 9,9', acestea au fost acoperite prin tehnica depunerii în vid cu un strat subțire constituit din atomi ai elementului cu care se tratează suprafața de siliciu în vederea obținerii de suprafețe semiconductoare.

Celula de chemosorbție este plasată într-un cuptor electric tubular IV, iar temperatura este fixată și menținută la o valoare constantă dorită cu ajutorul termocuplului (Fe-Co), 11, aparatului electronic V, 1 RT-96. Contactul dublu constituit din discul inferior 2' și contactul mobil 7, între care este fixată pastila de semiconductor ce formează rezistența necunoscută R_x sunt conectate la o punte Wheatstone, VI (VEB Messtechnik, Mellembach, Ap. no. 40017) în punctele 12,13. Puntea Wheatstone este alimentată cu o tensiune stabilizată în punctele 14,15 iar în punctele 16,17 este conectat un galvanometru cu spot luminos a cărui sensibilitate este $2*10^{-9}$ A/mm. Gazele a căror chemosorbție a fost studiată sunt conținute în recipientul 18 și sunt introduse în celula de chemosorbție prin intermediul robinetului cu ac 19.

Obținerea pastilelor semiconductoare

Pastilele de semiconductor cu dimensiunile 14 x 12 x 3 mm au fost tăiate cu un disc de diamant dintr-o bară de siliciu de puritate 99,9999 folosit pentru fabricarea circuitelor integrate. Pe una din suprafețele pastilei, cu același disc de diamant, s-a practicat un canal cu adâncimea de 0,3 mm și lățimea 0,5 mm în scopul măririi suprafeței de chemosorbție. După executarea operațiunii de tăiere și ajustare a pastilelor la dimensiunea dorită, acestea au fost curățate de eventualele urme de grăsimi prin spălare cu solvenți organici; după această operație pastilele semiconductoare au fost imersate timp de 5 min într-o soluție Karros (1:1, H_2SO_4; H_2O_2 (30%)) și, suplimentar, timp de 10 min într-o soluție de HF (1%) [7] în scopul îndepărtării urmelor de SiO_2.

Placuța de siliciu astfel obținută reprezintă un semiconductor intrinsec în care, pentru condiții standard (T=0 K), numărul purtătorilor de sarcină negativă (electronii) este egal cu numărul purtătorilor de sarcină pozitivă (golurile), și a fost folosită ca atare pentru studiul chemosorbției unor gaze pe suprafața sa. Pentru obținerea unor suprafețe semiconductoare de tip *p* (purtători de sarcină majoritari, golurile) sau tip "n" (purtători majoritari de sarcină, electronii), suprafețele au fost impurificate cu Al sau Sb pentru obținerea suprafețelor semiconductoare de tip *p*, respectiv tip *n*. Impurificarea suprafeței pastilei semiconductoare s-a făcut după una din metodele: electrochimică, mecanică sau termochimică.

Impurificarea suprafețelor

a) Impurificarea suprafețelor prin metoda electrochimică

S-a realizat într-o celulă de electroliză în care plăcuța de siliciu curățată după procedeul descris mai sus este conectată la polul negativ al sursei de curent, la polul pozitiv fiind conectată o plăcuță confecționată din elementul impurificator Al, Sb sau Cu. Ca electrolit între cei doi electrozi s-au folosit soluții apoase de $AlCl_3$, $SbCl_5$ respectiv $CuSO_4$. Distanța fixată între electrozi a fost 1,5 cm; densitatea de curent a fost 10^{-4} A/cm^2; timp de depunere 2 min. Suprafețele semiconductoare preparate prin această metodă au fost luate ca etalon pentru suprafata de tip *p* sau *n*.

b) Impurificarea suprafețelor prin metoda mecanică [8]

S-a făcut prin frecarea suprafeței pastilei de siliciu curățată după procedeele descrise cu o bucată de pâslă pe care, în prealabil, s-a presărat pulbere de Al sau Sb.

c) Impurificarea suprafețelor prin metoda termochimică

S-a făcut după metoda similară utilizată în studiul reacției de sinteză a c.m.s. [9]; pastila de siliciu a fost imersată într-o suspensie hexan / CuCl (6:1), operațiune urmată de încălzirea pastilei la temperatura de 320°C în cuptor electric și sub curent de argon până la eliminarea completă a $SiCl_4$ formată ca urmare a reacției dintre siliciu și CuCl.

Procedeul experimental pentru studiul chemosorbției

Se încălzește mai întâi celula de chemosorbție la temperatura de lucru la care se dorește efectuarea unui studiu;

- se pornește agregatul de vid și se realizează vidul dorit în celula de chemosorbție în condițiile de temperatură stabilite;

- în condițiile de presiune stabilite mai sus se aplică o tensiune constantă pe brațele punții Wheatstone. Se notează această tensiune și se echilibrează puntea folosind în acest scop setul de rezistențe cu valori cuprinse între 0,1-1000 Ω, alegându-se în acest scop un raport *a/b* cu ajutorul șunturilor cu care este prevăzută puntea Wheatstone și înserierea, dacă este cazul, pentru echilibrarea punții a rezistențelor adiționale R_b și R_g din circuitul sursei de alimentare, respectiv al galvanometrului. Pentru echilibrarea punții sunt necesare mai multe încercări. Se notează valorile *a* și *b* înscrise în dreptul fiecărui șunt, precum și valorile rezistențelor adiționale R_b și R_g.

După echilibrarea punții în condițiile de mai sus, se închide orificiul de vidare al celulei de chemosorbție și se introduce gazul a cărui chemosorbție se studiază în celula de chemosorbție prin deschiderea lentă a robinetului cu ac 19, până la realizarea presiunii dorite; se notează această presiune. Ca urmare a chemosorbției gazului, pe suprafața pastilei semiconductoare, valoarea rezistenței acesteia se modifică și puntea se dezechilibrează; se echilibrează puntea Wheatstone; se notează valoarea,

$$N = n_1 * 1000 + n_2 * 100 + n_3 * 10 + n_4 * 1 + n_5 * 0,1 \quad (1)$$

iar cu această valoare obținută pentru fiecare punct de presiune studiat în domeniul 10^{-2} - 1013 mbari, se calculează valoarea R_x a pastilei de semiconductor, cu relația dată de firma constructoare a punții Wheatstone,

$$R_x = N * a/b \quad (2)$$

După citirea acestor date în condițiile de temperatură și presiune stabilite, se introduce în celulă o nouă cantitate de gaz; presiunea în celulă va crește. Se notează valoarea presiunii, se echilibrează puntea, se notează valoarea N. Se repetă aceste operații până în momentul când în celulă se realizează presiunea atmosferică.

Se stabilește apoi o altă temperatură de lucru, se videază celula de chemosorbție, se echilibrează puntea, după care reiau operațiunile de introducere a gazului până la realizarea presiunii dorite, echilibrarea punții etc. Operațiunile descrise mai sus se reiau pentru studiul fiecărui gaz în parte. S-a studiat chemosorbția CH_3Cl, CH_4, H_2, N_2, O_2 și NH_3.

Prelucrarea datelor experimentale

Datele cu privire la tensiunea U aplicată punții, valorile a, b, R_b, R_g, presiunile și temperaturile de lucru sunt introduse ca date de intrare într-un program implementat pe un calculator TIM-S, și cu ajutorul lor se calculează valorile corespunzătoare pentru R_x cu relația 2, precum și valorile corespunzătoare ale curentului I_x (mA) ce străbate pastila de semiconductor. În figura 2 sunt redate schemele echivalente ale punții Wheatstone, după care au fost calculate valorile curentului I_x.

$$I_x = U_{02} / (R_x + N) = (1 / (R_x + N) * (U * R_g / (b + R_g) \quad (3)$$

$$R_g = (a + b) * (N + R_x) / (a + b + N + R_x) \quad (4)$$

$$U_{02} = I * R_g = U * R_g / (R + R_g) \quad (5)$$

Pentru a decela creşterea sau scăderea valorii curentului la interfaţa solid-gaz, datele valorilor I_x funcţie de presiune, pentru fiecare temperatură în parte au fost prelucrate pentru obţinerea unei ecuaţii de regresie de ordin 1,

$$I_x = b * P + a \quad (6)$$

care redă valoarea curentului I_x (mA) funcţie de presiune, în condiţii de temperatură constantă precum şi tendinţa crescătoare sau descrescătoare a acestuia. Dacă valoarea parametrului *b* este negativă atunci curentul are o tendinţă descrescătoare, tendinţa sa fiind crescătoare dacă valoarea parametrului *b* este pozitivă.

Pentru calculul parametrilor *a* şi *b* s-au folosit relaţiile:

$$a = (S_4 - S_1 * S_2) / D$$

$$b = (S_2 * S_3 - S_4 * S_1) / D$$

$$S_1 = 1 / N * \Sigma P_{i,j}$$

$$S_2 = 1 / N * \Sigma I_{xi,j} \quad (7)$$

$$S_3 = 1 / N * \Sigma P_{i,j}{}^2$$

$$S_4 = 1 / N * \Sigma P_{i,j} * I_{xi,j}$$

$$D = S_3 - S_1{}^2$$

unde: indicele *j* este la numărul de puncte experimentale;

indicele *i* = numărul de reluări ale experimentului în fiecare punct.

Rezultate şi discuţii

Chemosorbţia pe suprafeţe preparate electrochimic

În tabelele 1 şi 2 sunt prezentate valorile parametrilor ecuaţiei de regresie obţinuţi cu ecuaţia 6 pentru patru temperaturi diferite (20, 50, 100 şi 150°C), în cazul chemosobţiei pe suprafeţe de tip *p*, respectiv tip *n* preparate prin metoda electrochimică, iar în tabelul 3 este redat sensul t.e. la interfaţa solid - gaz.

Tabelul 1

PARAMETRII ECUAŢIEI DE REGRESIE OBŢINUŢI LA CHEMOSORBŢIA PE SUPRAFAŢA DE TIP *p* PREPARATĂ PRIN METODA ELECTROCHIMICĂ

Gazul chemosorbit	Parametrii *a, b*	Temperatura, °C			
		20	50	100	150
CH_3Cl	a	6,41	1,31	1,4 E-5	4,9 E-4 1,9 E-3
	b	1,47 E-3	2,6 E-4	7,9 E-9	-6,8 E-8 -2,6 E-7
CH_4	a	5,9 E-5	6,7 E-4 9,6 E-4	1 E-2	2,9 E-3
	b	-1,13 E-9	1,4 E-5	-7,24 E-6	2,8 E-7
H_2	a	2,96 E-4	2,5 E-2	0,56 0,54	1,42 1,41
	b	4,6 E-9	8,9 E-7	3,2 E-5 2,7 E-4	3,9 E-5 2,2 E-5
N_2	a	3,3 E-4	9,8 E-3	0,11	0,95
	b	6,6 E-8	2,1 E-6	1 E-4	3 E-4
O_2	a	1,6 E-2	2,1 E-2	0,32	1,63
	b	3,95 E-6	6,83 E-6	4,6 E-5	3,4 E_5
NH_3	a	6,3 E-5	2,9 E-5 3,2 E-5	4,8 E-4	5,2 E-3 4,9 E-3
	b	3,9 E-9	-9,9 E-9 -1,28 E-8	3,7 E-5	9,8 E-7 8,8 E-4

E "-număr" - reprezintă 10 la puterea "-număr"

Tabelul 2

PARAMETRII ECUAȚIEI DE REGRESIE OBȚINUȚI LA CHEMOSORBȚIA PE SUPRAFAȚA DE TIP "n" PREPARATĂ PRIN METODA ELECTROCHIMICĂ

Gazul chemosorbit	Parametrii a, b	Temperatura, °C			
		20	50	100	150
CH_3Cl	a	6,9 E-3	2,2 E-4	1,4 E-3	3,6 E-3
	b	3,0 E-6	2,3 E-8	2,6 E-7	-5,7 E-8
CH_4	a	1,3 E-3	2,0 E-3	2,9 E-3	3,6 E-3
	b	2,3 E-8	3,0 E-7	6,0 E-8	-4,2 E-8
H_2	a	2,7 E-3	3,5 E-3	3,1 E-3	3,7 E-3
	b	1,25 E-8	3,3 E-8	1,0 E-8	3,7 E-8
N_2	a	3,7 E-3	3,1 E-3	1,1 E-2	3,7 E-3
	b	2,8 E-7	2,6 E-8	-6,2 E-8	-9,5 E-7
O_2	a	1,7 E-3	2,5 E-3	4,3 E-3	3,5 E-3
	b	3,5 E-7	4,4 E-7	1,4 E-8	-2,3 E-8
NH_3	a	2,1 E-5	1,5 E-4	1,3 E-3	3,4 E-3
	b	4,8 E-9	2,8 E-8	1,9 E-7	6,3 E-7

E "-număr" - reprezintă 10 la puterea "-număr"

Tabelul 3

SENSUL TRANSFERULUI ELECTRONIC PE SUPRAFEȚE DE TIP *p* ȘI TIP *n* OBȚINUT PRIN METODA ELECTROCHIMICĂ

Gazul chemosorbit	Suprafața tip *p* Temperatura, °C				Suprafața tip *n* Temperatura, °C			
	20	50	100	150	20	50	100	150
CH_3Cl	↑ s—>g ↓	s—>g	s—>g	g—>s	g—>s	g—>s	g—>s	
CH_4	↑	s—>g		s—>g	g—>s	g—>s	g—>s	
	↓ g—>s		g—>s					s—>g
H_2	↑ s—>g	s—>g	s—>g	s—>g	g—>s	g—>s	g—>s	g—>s
N_2	↑ s—>g ↓	s—>g	s—>g	s—>g	g—>s	g—>s	s—>g	s—>g
O_2	↑ s—>g ↓	s—>g	s—>g	s—>g	g—>s	g—>s	g—>s	s—>g
NH_3	↑ ↓ g—>s	g—>s	s—>g	s—>g	g—>s	g—>s	g—>s	g—>s

s—>g sensul transferului electronic, de la suprafața solidului către gazul chemosorbit;
g—>s sensul transferului electronic, de la gazul chemosorbit către suprafața solidului;
↑ - valoarea crescătoarea a curentului;
↓ - valoarea descrescătoare a curentului.

Se observă din analiza tabelului 3 că în cazul chemosorbției gazelor de suprafețe de tip *p*, sensul t.e. este în general *s—>g*, excepție făcând chemsorbția MeCl (150°C), CH_4 (20, 50°C) și NH_3 (20, 50°C); chemosorbția acelorași gaze pe suprafețe de tip *n* pune în evidență în general un t.e. *g—>s*, de asemenea cu unele excepții la anumite temperaturi: MeCl CH_4, O_2 (150°C), N_2 (150°C).

Faptul că sensul t.e. este diferit pentru cele două tipuri de suprafețe nu sugerează neapărat existența a două mecanisme diferite de chemosorbție pentru cele două tipuri de suprafețe, însă excepțiile de la condiția generală în cazul fiecărei suprafețe în parte este o dovadă a faptului că temperatura favorizează sorbiția anumitor specii gazoase pe de o parte, iar pe de altă parte sugerează faptul că suprafața chemosorbantă este o suprafață dinamică, în continuă schimbare.

Tabelul 4

PARAMETRII ECUAȚIEI DE REGRESIE OBȚINUȚI LA CHEMOSORBȚIA PE SUPRAFAȚA DE TIP *p* PREPARATĂ PRIN METODA MECANICĂ

Gazul chemosorbit	Parametrii *a*, *b*	Temperatura, °C			
		20	50	100	150
CH_3Cl	a	4,3 E-2	0,2	0,657 0,16	0,716
	b	2,2 E-5	2,2 E-5	1,3 E-5 1,3 E-4	3,7 E-5
CH_4	a	3,0 E-3	1,8 E-2	0,111	0,66
	b	1,2 E-7	2,9 E-6	4,1 E-5	2,6 E-5
H_2	a	1,3 E-4	8,8 E-3	0,3	0,72
	b	1,54 E-8	6,4 E-6	3,2 E-5	6,4 E-5
N_2	a	0,31	0,6	0,66	0,71
	b	1,7 E-5	1,4 E-5	8,3 E-5	-4,3 E-6
O_2	a	2,2 E-2 2,0 E-2	3,4 E-2	0,14	0,223
	b	2,6 E-6 2,4 E-6	1,6 E-5	-5,7 E-6	1,2 E-5
NH_3	a	3,3 E-2	0,24	0,67	0,66
	b	-6,2 E-6	-3,4 E-5	-9,4 E-5	1,8 E-5

E "-număr" - reprezintă 10 la puterea "-număr"

Tabelul 5

PARAMETRII ECUAȚIEI DE REGRESIE OBȚINUȚI LA CHEMOSORBȚIA PE SUPRAFAȚA DE TIP *n* PREPARATĂ PRIN METODA MECANICĂ

Gazul chemosorbit	Parametrii *a*, *b*	Temperatura, °C			
		20	50	100	150
CH_3Cl	a	2,6 E-3	7,9 E-3	0,34	0,45
	b	1,3 E-7	2,3 E-7	1,1 E-5	1,6 E-6
CH_4	a	1,2 E-2	0,47	0,87	2,99
	b	4,6 E-6	3,3 E-5	4,1 E-5	-2,4 E-5
H_2	a	6,7 E-3	9,6 E-2	0,81	2,85
	b	4,1 E-7	2,5 E-6	3,2 E-5	6,8 E-5
N_2	a	0,13	0,65	0,92	2,77
	b	4,6 E-5	2,0 E-4	3,5 E-4	3,0 E-5
O_2	a	1,4 E-2	0,67	0,98	3,4
	b	1,7 E-6	1,6 E-5	5,1 E-5	-5,3 E-6
NH_3	a	1,6 E-2	1,0	0,98	2,88
	b	6,9 E-6	-2,4 E-4	5,7 E-5	-1,9 E-4

E "-număr" - reprezintă 10 la puterea "-număr"

Chemosorbția pe suprafețe preparate prin metoda mecanică

În tabelele 4 și 5 sunt dați parametrii ecuației de regresie obținuți pentru suprafețele de tip *p* și de tip *n* preparate prin metoda mecanică. În tabelul 6 este redat sensul t.e. pe aceste tipuri de suprafețe în urma corelării cu parametrii *b* ai ecuației evidențiați în tabelele 4 și 5.

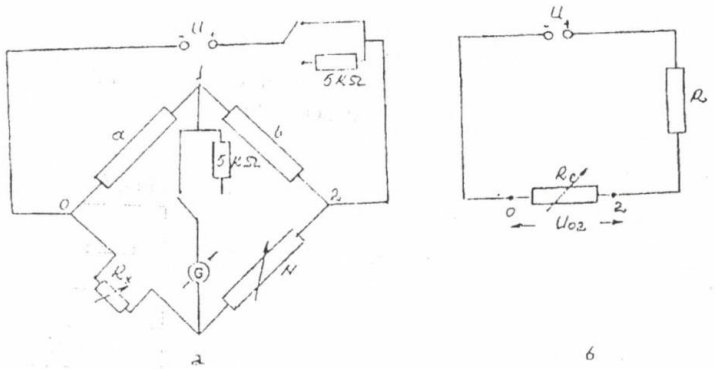
Din analiza tabelului 6 se observă, de asemenea, că pe suprafețele de tip *p* este caracteristic t.e. s—>g, în vreme ce pentru suprafețele de tip *n* este caracteristic t.e. g—>s. Și în cazul acestor suprafețe se înregistrează excepții de la sensul t.e. predominant; N_2 (150°C) și NH_3 (20, 50, 100°C) pentru suprafețele de tip *p*, respectiv CH_4, O_2 (150°C) și NH_3 (50, 150°C) pentru suprafețele de tip *n*.

Tabelul 6

SENSUL TRANSFERULUI ELECTRONIC PE SUPRAFEȚE DE TIP "p" ȘI TIP "n" OBȚINUTE PRIN METODA MECANICĂ

Gazul chemosorbit	Suprafata tip *p* Temperatura, °C				Suprafața tip *n* Temperatura, °C			
	20	50	100	150	20	50	100	150
CH_3Cl	↑ s—>g	s—>g	s—>g	s—>g	g—>s	g—>s	g—>s	g—>s
CH_4	↑s—>g	s—>g	s—>g	s—>g	g—>s	g—>s	g—>s	
	↓							s—>g
H_2	↑ s—>g	s—>g	s—>g	s—>g	g—>s	g—>s	g—>s	g—>s
N_2	↑ s—>g ↓	s—>g	s—>g	 g—>s	g—>s	g—>s	g—>s	g—>s
O_2	↑ s—>g ↓	s—>g	 g—>s	s—>g	g—>s	g—>s	g—>s	 s—>g
NH_3	↑ ↓ g—>s	 g—>s	s—>g	s—>g	g—>s	 s—>g	g—>s	 s—>g

s—>g sensul transferului electronic, de la suprafața solidului către gazul chemosorbit;
g—>s sensul transferului electronic, de la gazul chemosorbit către suprafața solidului;
↑ - valoarea crescătoarea a curentului;
↓ - valoarea descrescătoare a curentului.



a 6

Fig. 2. Schema echivalentă a punții Wheatstone

Ceea ce se poate remarca din analiza comparativă a tabelelor 3 și 6 (cu privire la metoda de preparare a suprafeței) este faptul că numai hidrogenul se comportă identic la chemosorbție pe ambele tipuri de suprafață. În cazul chemosorbției celorlalte gaze se observă abateri; astfel la chemosorbția MeCl pe suprafețele preparate prin metoda mecanică se constată extinderea comportamentului tipic suprafeței și la temperatura de 150°C atât pe suprafața tip *p* cât și pe suprafața tip *n*. CH_4 își extinde, de asemenea, transferul s—>g pe întreg domeniul de temperatură studiat pe suprafața tip *p*, dar își menține un comportament identic la chemosorbția pe suprafața de tip *n*. Azotul își restrânge comportamentul tipic pe suprafața de tip *p* (150°C), dar și-l extinde pe tot domeniul de temperatură studiat la chemosorbția pe suprafețe de tip *n*. Și oxigenul își restrânge comportamentul tipic pe suprafața de tip *p*, dar și-l menține neschimbat pentru suprafața de tip "n", în vreme ce amoniacul își extinde comportamentul tipic suprafeței *p*, dar și-l restrânge pentru suprafața de tip *n*.

O posibilă explicație pentru abaterile constatate ar fi aceea că în cazul preparării suprafețelor prin metoda mecanică, aderența impurităților pe suprafața de siliciu este mai slabă și mai ales neuniformă. Dacă în cazul hidrogenului acest mod de existență a impurității se pare că nu influențează chemosorbția în domeniul de temperatură studiat, în cazul celorlalte gaze apar diferențe notabile. Probabil că impuritatea acționează în timpul chemosorbției pe cont propriu. Nu se poate trece cu vederea însă că, și în cazul suprafețelor preparate prin metoda mecanică acestea au un caracter dinamic în continuă transformare.

Concluzii

1. Sensul t.e. pe suprafețele de tip *p* este în general s—>g; pentru suprafețele de tip *n* a fost pus în evidență t.e. g—>s.

2. Introducerea impurității pe suprafață prin metoda mecanică, conduce la apariția unor diferențieri de comportament ale suprafeței, diferențieri ce ar putea fi generate de acțiunea pe cont propriu a impurității.

3. Hidrogenul este singurul element din seria celor studiate pentru care sensul t.e. este același, atât pentru suprafețele obținute prin metoda electrochimică, dar și pentru cele obținute prin metoda mecanică.

Bibliografie

1. SERGIESCU, V., Introducere în fizica solidului, 1956, p. 224
2. AIGRIN, P. și DUGAS, C., Z. Electrochem., **56**, 1952, p. 363
3. HAUFFE, K. și ENGEL, H.J., Z. Electrochem., **56**, 1952, p. 366
4. ENGEL, H.J., HAUFFE, K., Z. Electrochem., **57**, 1953, p. 762
5. WEITZ, P.B., J. Chem. Phys., **20**, 1952, p. 1483
6. WEITZ, P.B., J. Chem. Phys., **21**, 1953, p. 153
7. BANHOLTZER, W.F., LEWIS, N. și WARD, W., J. Catalysis, **101**, 1986, p. 405
8. LEWIS, K.M., McLEOD, D., KANNER, B. și WARD, J.W., (Editor), Catalysis, 1987, p. 243
9. WARD, J.W., RITZER, A., CARROLL, K.M. și FLOCK, J.W., J. Catalysis, **100**, 1986, p. 240

Intrat în redacție: 7 III.1996

Dacă doriți să aflați ultimele noutăți din chimie

abonați-vă la revista săptămânală

"PERFORMANȚĂ ÎN CHIMIE"

editată la CHIMINFORM DATA

CONSTANTIN MIHAILCIUC

Tensiunea electrică a ITIES, în circuit deschis, tratată ca "potențial mixt".

I. Transferul simultan neafectat de difuziune a doi ioni prin ITIES. Expresiile pentru g^{m}_{ITIES} și i_m în constante dependente de potențial

C.Z.: 541.135.2

This paper deals with two-ion (of opossite charge) transfer across the ITIES under the "mixed potential" (i.e., in open circuit) condition. A transfer unaffected by diffusion is considered and the expressions for g^{m}_{ITIES} (the "mixed potential" of the ITIES) and for i_m (the individual current density at "mixed potential") are deduced as functions of potential-dependent kinetic constants. As concerns the relative magnitude of the exchange current densities of the two-transferred ions, three limiting cases are discussed.

Cinetica transferului unei singure specii ionice prin interfața dintre două soluții electrolitice nemiscibile (interface between two immiscible electrolyte solutions, ITIES) a fost intens studiată atât din punct de vedere teoretic [1-3], cât și experimental [3-9]. Multe lucrări experimentale, care utilizează metode galvanostatice [3-6] și potențiostatice [7-9], au arătat că procesele de transfer de sarcină ce au loc prin ITIES sunt foarte asemănătoare cu cele ce au loc la interfața metal/electrolit sau chiar la interfața semiconductor/electrolit.

Considerând teoria activării a lui Eyring, s-a dedus [10] că, dacă sarcina totală de fiecare parte a interfeței nu variază cu o supratensiune aplicată variabilă, densitatea de curent prin ITIES, în supratensiune combinată de transfer de sarcină și difuziune, pentru "reacția de electrod"

$$j(I) \Leftrightarrow j(II) \tag{1}$$

are expresia:

$$i = \pm i^{o}\left(\frac{\bar{a}^{I}}{a^{I}} e^{\alpha z f \eta} - \frac{\bar{a}^{II}}{a^{II}} e^{-(1-\alpha) z f \eta}\right) \tag{2}$$

unde:

i_o este densitate de curent de schimb;
α = coeficient de transfer;
z = valența algebrică;
$f = F/RT$;
a = activitatea din volumul fazei respective
$\bar{a}$ = activitatea din PHE-ul din faza respectivă sub densitatea de curent nenul i;
η = supratensiunea pe ITIES.

Scriind rapoartele de activități în aproximația unei difuziuni staționare liniare

$$\frac{\bar{a}^{I}}{a^{I}} = 1 - \frac{i}{i_l^{I}}; \qquad \frac{\bar{a}^{II}}{a^{II}} = 1 - \frac{i}{i_l^{II}} \tag{3}$$

Dr. chim. MIHAILCIUC C., Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată, Centrul de Cercetari Electrochimice

unde i_l reprezintă densitatea limită de curent de difuziune din faza respectivă, rezultă prin eliminarea activităților între relațiile (2) și (3) că:

$$i = \frac{\pm i^o\left(e^{\alpha z f\eta} - e^{-(1-\alpha)zf\eta}\right)}{1 \pm \frac{i^o}{i_l^I} e^{\alpha z f\eta} \mp \frac{i^o}{i_l^{II}} e^{-(1-\alpha)zf\eta}} \tag{4}$$

unde semnul superior se ia pentru cation transferabil, iar semnul inferior pentru anion transferabil.

Notând pentru cationul transferabil $j=C^{z+}=C$

$$\frac{i_C^o}{a_C^I} e^{\alpha_C z_C f\eta_C} = \bar{k}_{C,a}; \qquad \frac{i_C^o}{a_C^{II}} e^{-(1-\alpha_C)z_C f\eta_C} = \bar{k}_{C,c} \tag{5}$$

ecuația (4) devine:

$$i = \frac{\bar{k}_{C,a} a_C^I - \bar{k}_{C,c} a_C^{II}}{1 + \frac{\bar{k}_{C,a}}{i_{C,l}^I} a_C^I - \frac{\bar{k}_{C,c}}{i_{C,l}^{II}} a_C^{II}} \tag{6}$$

și notând pentru anionul transferabil $j=A^{z-}=A$

$$\frac{i_A^o}{a_A^I} e^{\alpha_\Lambda z_\Lambda f\eta_\Lambda} = \bar{k}_{C,c}; \qquad \frac{i_A^o}{a_A^{II}} e^{-(1-\alpha_\Lambda)z_\Lambda f\eta_\Lambda} = \bar{k}_{C,a} \tag{5'}$$

ecuația (4) devine:

$$i = \frac{\bar{k}_{\Lambda,a} a_\Lambda^{II} - \bar{k}_{\Lambda,c} a_\Lambda^I}{1 + \frac{\bar{k}_{A,a}}{i_{A,l}^{II}} a_A^{II} - \frac{\bar{k}_{A,c}}{i_{A,l}^I} a_A^{II}} \tag{6'}$$

În ceea ce privește transferul simultan a doi ioni prin ITIES, în sensul de la faza I la faza II, descris de "reacția de electrod"

$$C^+(I) + A^-(I) \Leftrightarrow C^+(II) + A^-(II) \tag{7}$$

s-a arătat că în circuit deschis cele două densități de curent individuale îndeplines condiția:

$$\left[i_C(t) + i_A(t)\right]_{g_{ITIES}^m} = 0 \tag{8}$$

unde g^m_{ITIES} este "potențialul mixt" al ITIES la care are loc transferul simultan al celor doi ioni. Acest "potențial mixt" are o valoare situată între cele două potențiale individuale reversibile, $g^{rev}_{ITIES,C}$ și $g^{rev}_{ITIES,A}$.

În situația în care peste "potențialul mixt" se aplică o polarizare P

$$P = g_{ITIES}(i \neq o) - g^m_{ITIES} \tag{9}$$

atunci densitatea de curent prin ITIES este dată de :

$$i = \frac{\bar{k}_{C,a} a_C^I - \bar{k}_{C,c} a_C^{II}}{1 + \frac{\bar{k}_{C,a}}{i_{C,l}^I} a_C^I - \frac{\bar{k}_{C,c}}{i_{C,l}^{II}} a_C^{II}} + \frac{\bar{k}_{A,a} a_A^{II} - \bar{k}_{A,c} a_A^I}{1 + \frac{\bar{k}_{A,a}}{i_{A,l}^{II}} a_A^{II} - \frac{\bar{k}_{A,c}}{i_{\Lambda,l}^I} a_A^I} \tag{10}$$

unde constantele dependente de potențialul ITIES au fost barate pentru a marca faptul că ele depind de supratensiunile noi când condiția (8) nu mai este respectată (adică sistemul bifazic I/II nu se mai află în condiția de circuit deschis)

$$\bar{\eta}_C = \eta_C + P; \qquad \bar{\eta}_\Lambda = \eta_\Lambda + P \tag{11}$$

Când P=0 evident se obțin densitățile de curent individuale de la potențialul mixt g^m_{ITIES}:

$$i^m = i_C^m = -i_A^m = \frac{k_{C,a} a_C^I - k_{C,c} a_C^{II}}{1 + \frac{k_{C,a}}{i_{C,l}^I} a_C^I - \frac{k_{C,c}}{i_{C,l}^{II}} a_C^{II}} = -\frac{k_{A,a} a_A^{II} - k_{A,c} a_A^I}{1 + \frac{k_{A,a}}{i_{A,l}^{II}} a_A^{II} - \frac{k_{A,c}}{i_{A,l}^I} a_A^I} \tag{12}$$

Ecuația (10) ne permite să discutăm, dacă în condiții date, densitatea de curent este controlată fie de viteza reacției de transfer de sarcină [11] fie de viteza de difuziune [12,13]. De asemenea, ea permite să

decidem dacă densitatea de curent i_m poate fi obținută din analiza Tafel sau din rezistența de polarizare.

Ecuația (12) ne permite să obținem, în condiții date, expresiile densității de curent i^m și "potențialul mixt", g^m_{ITIES}, sub care decurge transferul simultan al mai multor ioni transferabili prin ITIES.

Partea teoretică

Transfer neafectat de difuziune

În acest caz au loc următoarele condiții:

$$\bar{k}_{C,a}a^{I}_{C,I} << i^{I}_{C,I};\quad \bar{k}_{C,c}a^{II}_{C,I} << i^{II}_{C,I};\quad \bar{k}_{A,a}a^{II}_{A,I} << i^{II}_{A,I};\quad \bar{k}_{A,c}a^{I}_{A,I} << i^{I}_{A,I} \tag{13}$$

care simplifică ecuațiile (10) și (12) la:

$$i = \bar{k}_{C,a}a^{I}_{C} - \bar{k}_{C,c}a^{II}_{C} + \bar{k}_{A,a}a^{II}_{A} - \bar{k}_{A,c}a^{I}_{A} \tag{14}$$

respectiv:

$$i^m = k_{C,a}a^{I}_{C} - k_{C,c}a^{II}_{C} = -k_{A,a}a^{II}_{A} + k_{A,c}a^{I}_{A} \tag{15}$$

În legătură cu aceste ecuații sunt analizate, pentru transferul ionilor C și A prin ITIES dintr-un sistem bifazic I/II, trei situații în următoarele două cazuri:

- electrolitul transferabil să află inițial numai în faza I și condiția de transfer cere ca [14]

$$g^{rev}_{ITIES,C}(t) \le g^{m}_{ITIES}(t) \le g^{rev}_{ITIES,A}(t) \tag{16}$$

- electrolitul transferabil se află inițial numai în faza II și condiția de transfer cere ca [14]

$$g^{rev}_{ITIES,A}(t) \le g^{m}_{ITIES}(t) \le g^{rev}_{ITIES,C}(t) \tag{16'}$$

De asemenea, în situația de "potențial mixt", în continuare, vor fi utile alte forme ale ecuației (5):

$$k_{C,a} = k'_{C,a}e^{-\alpha_C z_C f g^m};\qquad k_{C,c} = k'_{C,c}e^{(1-\alpha_C)z_C f g^m} \tag{17}$$

și respectiv (5')

$$k_{A,c} = k'_{A,a}e^{-\alpha_A z_A f g^m};\qquad k_{A,a} = k'_{A,a}e^{(1-\alpha_A)z_A f g^m} \tag{17'}$$

Cazul a

Dacă cele două reacții de electrod ce modelează transferul lui C^+ și A^- decurg sub condiția (14) dar sub supratensiuni suficient de pozitivă, respectiv negativă

$$\eta_C >> 0;\qquad \eta_A << 0 \tag{18a}$$

atunci densitatea de curent prin ITIES este:

$$i = \bar{k}_{C,a}a^{I}_{C} - \bar{k}_{A,c}a^{I}_{A} \tag{14a}$$

iar la "potențialul mixt" fiecare ion trece cu o densitate de curent nenulă:

$$i^m = k_{C,a}a^{I}_{C} = k_{A,c}a^{I}_{A} \tag{15a}$$

Considerând ecuația (15a) și egalitățile corespunzătoare din (17) și (17') se obține expresia "potențialului mixt":

$$g^{m}_{ITIES} = \frac{f^{-1}}{\alpha_C z_C - \alpha_A z_Z}\ln\frac{k'_{A,c}}{k'_{C,a}} + \frac{f^{-1}}{\alpha_C z_C - \alpha_A z_Z}\ln\frac{a^{I}_{A}}{a^{I}_{C}} \tag{19a}$$ (19a)

Din oricare egalitate a lui i^m din relația (15a) și expresia "potențialului mixt" (19a) se poate obține expresia lui i^m în constante de viteză dependente de potențial

$$i^m = k'_{C,a}\left(\frac{k'_{A,c}}{k'_{C,a}}\right)^{\sigma_C}\left(\frac{a^{I}_{A}}{a^{I}_{C}}\right)^{\sigma_C}a^{I}_{C} = k'_{A,c}\left(\frac{k'_{A,c}}{k'_{C,a}}\right)^{\sigma_A}\left(\frac{a^{I}_{A}}{a^{I}_{C}}\right)^{\sigma_A}a^{I}_{A} \tag{20a}$$

unde s-au folosit notațiile:

$$\sigma_C = \frac{\alpha_C z_C}{\alpha_C z_C - \alpha_A z_A};\quad \sigma_A = \frac{\alpha_A z_A}{\alpha_C z_C - \alpha_A z_A};\quad \sigma_C - \sigma_A = 1 \tag{21a}$$

Folosind ecuația (15a) în (14a) se obține

$$i = i^m\left(\frac{\bar{k}_{C,a}}{k_{C,a}} - \frac{\bar{k}_{A,c}}{k_{A,c}}\right) \tag{22a}$$

care este echivalentă cu dependența i-P:

$$i = i^m\left(e^{\alpha_C z_C fP} - e^{\alpha_A z_A fP}\right) \tag{23a}$$

dacă se ține cont de relațiile (5) și (17), respectiv (5') și (17').

Cazul a'

Dacă cele două reacții de electrod ce modelează transferul lui C^+ și A^- decurg sub condiția (15') și respectiv:

$$\eta_A >> 0; \qquad \eta_C << 0 \tag{18a'}$$

atunci

$$\begin{aligned} i &= \bar{k}_{A,a} a_A^{II} - \bar{k}_{C,c} a_C^{II} \\ i^m &= k_{A,a} a_A^{II} = k_{C,c} a_C^{II} \end{aligned} \tag{14a'}$$

Urmând procedura de mai sus se obțin relațiile:

$$g^m_{ITIES} = \frac{f^{-1}}{-(1-\alpha_A)z_A + (1-\alpha_C)z_C} \ln \frac{k'_{C,c}}{k'_{A,a}} + \frac{f^{-1}}{-(1-\alpha_A)z_A + (1-\alpha_C)z_C} \ln \frac{a_C^{II}}{a_A^{II}} \tag{19a'}$$

și respectiv

$$i^m = k'_{A,a}\left(\frac{k'_{C,c}}{k'_{A,a}}\right)^{\sigma_A}\left(\frac{a_C^{II}}{a_A^{II}}\right)^{\sigma_A} a_A^{II} = k'_{C,c}\left(\frac{k'_{C,c}}{k'_{A,a}}\right)^{\sigma_C}\left(\frac{a_C^{II}}{a_A^{II}}\right)^{\sigma_C} a_C^{II} \tag{20a'}$$

unde:

$$\sigma_C = \frac{-(1-\alpha_C)z_C}{-(1-\alpha_A)z_A + (1-\alpha_C)z_C}; \sigma_A = \frac{-(1-\alpha_A)z_A}{-(1-\alpha_A)z_A + (1-\alpha_C)z_C}; \sigma_A - \sigma_C = 1 \tag{21a'}$$

Echivalentul relației (22a) care dă dependența i-P este

$$i = i^m\left(e^{-(1-\alpha_A)z_A fP} - e^{-(1-\alpha_C)z_C fP}\right) \tag{23a'}$$

Cazul b

Dacă relația de electrod ce modelează transferul cationului C este suficient de rapidă încât să decurgă practic în apropierea echilibrului iar cea care modelează transferul anionului decurge sub o supratensiune catodică semnificativă (și sub condiția 14)), adică

$$\eta_C \cong 0; \qquad \eta_A << 0 \tag{18b}$$

atunci densitatea de curent prin ITIES este:

$$i = \bar{k}_{C,a} a_C^I - \bar{k}_{C,c} a_C^{II} - \bar{k}_{A,c} a_A^I \tag{14b}$$

iar la "potențialul mixt" fiecare ion trece cu o densitate de curent nenulă

$$i^m = k_{C,a} a_C^I - k_{C,c} a_C^{II} = k_{A,c} a_A^I \tag{15b}$$

Din egalitățile (15b), (17) și (17') se obține expresia "potențialului mixt" care este descris de potențialul reversibil $g^{rev}_{ITIES.C}$ iar expresia lui i^m este:

$$i^m = k'_{A,c}\left(\frac{k'_{C,c}}{k'_{C,a}}\right)^{\sigma_A}\left(\frac{a_C^{II}}{a_C^I}\right)^{\sigma_A} a_A^I \tag{20b}$$

unde:

$$\sigma_A = \frac{\alpha_A z_A}{z_C} \tag{21b}$$

Cazul b'

Dacă sub condiția (16') funcționează și condițiile

$$\eta_A >> 0; \qquad \eta_C \cong 0 \tag{18b'}$$

atunci densitatea de curent prin ITIES este:

$$i = \bar{k}_{A,a} a_A^{II} + \bar{k}_{C,a} a_C^I - \bar{k}_{C,c} a_C^{II} \tag{14b'}$$

iar la "potențialul mixt" se obține:

$$i^m = -k_{C,a}a_C^I + k_{C,c}a_C^{II} = k_{A,a}a_A^{II} \qquad (15b')$$

Se obțin prin această procedură expresiile "potențialului mixt", care urmărește potențialul reversibil $g^{rev}_{ITIES,C}$, și densității de curent i^m:

$$i^m = k'_{A,a}\left(\frac{k'_{C,c}}{k'_{C,a}}\right)^{\sigma_A}\left(\frac{a_C^{II}}{a_C^I}\right)^{\sigma_A} a_A^{II} \qquad (20b')$$

$$\sigma_A = \frac{-(1-\alpha_A)z_A}{z_C} \qquad (21b')$$

Cazul c

Dacă reacția de electrod ce modelează transferul anionului este suficient de rapidă încât să decurgă practic în apropierea echilibrului iar cea care modelează transferul anionului decurge sub o supratensiune anodică semnificativă (și sub condiția (19)), adică

$$\eta_A \cong 0; \qquad \eta_C << o \qquad (18c)$$

atunci densitatea de curent prin ITIES este

$$i = -\bar{k}_{C,c}a_C^{II} + \bar{k}_{A,a}a_A^{II} - \bar{k}_{A,c}a_A^I \qquad (14c)$$

iar la "potențialul mixt" fiecare ion trece cu o densitate de curent nenulă

$$i^m = k_{C,a}a_C^I = -k_{A,a}a_A^{II} + k_{A,c}a_A^I \qquad (15c)$$

Din relațiile (15c), (17) și (17') se obține expresia "potențialului mixt" care este descris de potențialul reversibil $g^{rev}_{ITIES,A}$ iar expresia lui i^m este:

$$i^m = k'_{C,a}\left(\frac{k'_{A,a}}{k'_{A,c}}\right)^{\sigma_C}\left(\frac{a_A^{II}}{a_A^I}\right)^{\sigma_C} a_C^I \qquad (20c)$$

unde:

$$\sigma_C = \frac{\alpha_C z_C}{z_A} \qquad (21c)$$

Cazul c'

Dacă sub condiția (16') funcționează și condițiile

$$\eta_A \cong 0; \qquad \eta_C << o \qquad (18c')$$

atunci densitatea de curent prin ITIES este:

$$i = -\bar{k}_{C,c}a_C^{II} + \bar{k}_{A,a}a_A^{II} - \bar{k}_{A,c}a_A^I \qquad (14c')$$

iar la "potențialul mixt" se obține:

$$i^m = k_{C,c}a_C^{II} = k_{A,a}a_A^{II} - k_{A,c}a_A^I \qquad (15c')$$

Se obțin prin procedura de mai sus expresia "potențialului mixt", care urmărește potențialul reversibil $g^{rev}_{ITIES,A}$, și expresia densității de curent i^m:

$$i^m = k'_{C,c}\left(\frac{k'_{A,a}}{k'_{A,c}}\right)^{\sigma_C}\left(\frac{a_A^{II}}{a_A^I}\right)^{\sigma_C} a_C^{II} \qquad (20c')$$

unde:

$$\sigma_C = \frac{-(1-\alpha_C)z_C}{z_A} \qquad (21c')$$

Concluzii

În acest articol s-a folosit pentru interpretarea transferului simultan a doi ioni de sarcini opuse prin ITIES un formalism în constante cinetice dependente de potențial care are avantajul de a permite obținerea unor ecuații ale g^m_{ITIES} și i^m mai simple. Aceste ecuații pot fi ușor transformate în ecuații care să conțină

mărimi obișnuite în cinetica electrochimică.

Expresiile obținute pentru "potențialul mixt", ca și cele pentru densitățile individuale de curent de la "potențialul mixt", permit o înțelegere mai profundă a transferului simultan al mai multor ioni, reprezentând în același timp un exemplu adecvat de folosire a teoriei multielectrodului, în particular a teoriei dielectrodului.

Pentru *cazul a și cazul a'*, cantitatea i^m poate fi obținută fie printr-o interpretare Tafel a curbei de polarizare a ITIES fie prin determinarea rezistenței de polarizare.

Pentru *cazul b, cazul b', cazul c și cazul c'*, cantitatea i^m nu este accesibilă nici din prelucrarea Tafel nici din determinarea rezistenței de polarizare. Prelucrarea Tafel conduce pentru primele două cazuri la densitatea curentului de schimb al cationului și pentru ultimele două la densitatea curentului de schimb al anionului.

Bibliografie

1. GAVACHm C., J. Chim. Phys., **70**, nr. 10, 1973, p. 1478
2. GAVACH, C., SETA, P. și HENRY, F., Bioelectrochem. Bioenerg., 1, 1974, p. 329
3. GAVACH, C., D'EPENOUX, B. și HENRY, F., J. Electroanal. Chem., **64**, 1975, p. 107
4. GAVACH, C. și HENRY, F., J. Electroanal. Chem., **54**, 1974, p. 361
5. GAVACH, C. și HENRY, F., J. Electroanal. Chem., **55**, 1974, p. 59
6. GUASTALLA, J. Nature, **227**, 1970, p. 485
7. KORYTA, J., VANYSEK, P. și BREZINA, M., J. Electroanal. Chem., **67**, 1976, p. 263
8. KORYTA, J., VANYSEK, P. și BREZINA, M., J. Electroanal. Chem., **75**, 1977, p. 211
9. SAMEC, Z., MARECEK, V., KORYTA, J. și KHALIL, M.W., J. Electroanal. Chem., **83**, 1977, p. 393
10. MELROY, O.R. și BUCK, R.P., J. Electroanal. Chem., **136**, 1982, p. 19
11. VETTER, K.J., Z. Elektrochem., **56**, 1952, p. 797
12. VETTER, K.J., Z. Physik. Chem., **194**, 1950, p. 283
13. VETTER, K.J., Z. Elektrochem., **56**, 1952, p. 931
14. MIHAILCIUC, C., Rev. Roum. Chim., în curs de publicare

Intrat în redacție: 15.XII.1997

În perioada 16-19 martie 1999
la SALA PALATULUI din București
va avea loc

EXPOZIȚIA INTERNAȚIONALĂ
"PERFORMANȚĂ ÎN CHIMIE '99",
în cadrul căreia se va desfășura și simpozionul
internațional ***"Tehnologii informatice și comerț electronic pentru chimie și petrochimie"***.

CONSTANTIN LUCA
IRINA CRINA ANCA SANDU

Cercetări privind influența solvenților utilizați în procesele de conservare activă asupra suporturilor picturilor vechi cu straturi de preparație

I. Compoziția chimică, analiza termică și studii IR ale suporturilor vechi din lemn moale

C.Z.: 674.03.031.1 / 674.03.031.3

The paper deals with the experimental data concerning the chemical analysis, the thermal derivatography and the IR spectroscopy of some old supports of soft wood (lime-tree and plopar), used as structural elements of some patrimonial goods (icons, iconostases, floral frames etc.), compared with the samples of new hard wood (the same species). The study evidences the influence of the ageing processes on the structural and chemical characteristics of the analysed samples, emphasizing the normal field modifications of the hydric equilibrium variation in time (in the period of the keeping/ conservation, after their putting on in work).

Componentele-suport ale picturilor vechi pe lemn (blaturi, pene/traverse, șasiuri, parchetaje, încadramente sculptate sau pictate, rame etc.) sunt confecționate, în funcție de utilitate, din două grupe de esențe lemnoase:

- moi (tei, plop, brad, molid, ulm etc.);
- tari (cireș, pin, paltin, fag, carpen, stejar, păr etc.).

Majoritatea picturilor vechi cu straturi de preparație prezintă suporturile din lemn de tei, plop sau brad și, mai rar, din cireș, fag, stejar, paltin, ulm sau molid.

Oricare ar fi tipul suporturilor din lemn, ca orice material organic, datorită neomogenității structurii lor în faza de volum, prezintă domenii specifice, destul de largi și complexe, în ceea ce privește compoziția chimică [1-7]. Aceasta este dependentă de o serie de factori exogeni (factorii de mediu) și de diverse intervenții de conservare și restaurare. Specificitatea și complexitatea acestor domenii sunt determinate de factorii endogeni (specia, structura lemnului, vârsta arborelui, vechimea lemnului, durata de depozitare, perioada de tăiere, modul de debitare, tehnologia și condițiile de prelucrare, tehnologia de punere în operă și altele).

In activitatea de conservare - restaurare a obiectelor de patrimoniu, ce conțin elemente din lemn, interesează în primul rând specia, vârsta arborelui, vechimea lemnului și starea lui de conservare.

Specia se determină microscopic, prin analiza morfologică, vârsta arborelui cu ajutorul inelelor anuale de creștere, iar vechimea lemnului prin analiza dendrocronologică. Aceste date permit evidențierea evoluției unor caracteristici structurale și chimice în timp (de la punerea în operă).

In lucrare se prezintă comparativ datele experimentale privind compoziția chimică, comportarea termică în regim dinamic și spectrele IR ale unor probe din lemn vechi de tei și plop și din lemn nou (actual) al acelorași esențe.

Prof.dr. CONSTANTIN LUCA, Universitatea Tehnică "Gh.Asachi" Iași, Facultatea de Chimie Industrială;
chim IRINA CRINA ANCA SANDU, Centrul Mitropolitan de Cercetări TABOR, Iași

Tabelul 1

CARACTERISTICILE DENDROCRONOLOGICE ALE PROBELOR DE LEMN

Caracteristica	Probele de tei nou	Probele de tei vechi	Probele de plop nou	Probele de plop vechi
Vârsta arborelui, ani	22	45	19	32
Vechimea lemnului, ani	3	85	4	95
Indice 2P/L	0,25	0,25	0,40	0,40
Diametrul fibrei, μ	15	15	19	19

Partea experimentală

In cursul cercetării s-au luat probe din lemn vechi de tei (Tilia cordata Mill), şi de plop alb (Populus alba L.), ce nu prezentau urme de atac biotic, precum şi probe din lemn nou - nativ, uscat (tabelul 1), care au fost caracterizate prin analiză chimică, derivatografie termică şi spectroscopie IR.

Determinarea umidităţii probelor

Umiditatea probelor s-a determinat prin două grupe de metode:

- metode electrice,
- metoda uscării în etuvă (cu termostatare), la temperatura de 105°C, până la greutate constantă.

Pentru primul grup de metode s-au utilizat probe paralelipipedice cu dimensiunea de 60x30x15mm, iar pentru metoda termică s-a folosit 1g de rumeguş, cântărit la balanţa analitică. Umiditatea s-a exprimat în procente faţă de proba luată în lucru [17].

Determinarea pH-ului probelor

Pentru determinare *p*H-ului celor 4 probe de lemn s-a utilizat atât metoda expeditivă (cu indicatori cromatici), când s-a folosit hârtie indicatoare îmbibată cu reactivi specifici, iar în baza culorii s-a evaluat *p*H-ul utilizînd scara cromatică a setului respectiv de indicatori, cât şi metoda cu ajutorul pH-metrului. Conform metodei de determinare a *p*H-ului prin imersia probelor din materiale dispersabile, datorită eterogenităţii lemnului s-a impus utilizarea de probe fin divizate, trecute prin sita de 40 de ochiuri (standard TAPPI), care apoi au fost dispersate în apă bidistilată (*p*H=7,00), realizându-se astfel o suspensie concentrată, în care s-au imersat electrozii pH-metrului, după 30 min de macerare sub o uşoară agitare.

Analiza chimică elementară

Compoziţia în C şi H s-a determinat utilizând microanaliza elementară [8,9].

Azotul s-a determinat prin metoda Kjeldahl [10,11].

Intrucât cenuşa s-a atribuit substanţelor minerale , prin diferenţă s-a determinat oxigenul [12].

Pentru determinarea substanţelor minerale s-au folosit metodele descrise în lucrările [13-17].

Determinarea componentelor solubile din lemn

S-a utilizat metoda extracţiei substanţelor solubile în apă rece (10°C), apă caldă (85-90°C), soluţii apoase de NaOH 1% la cald, eter etilic absolut şi alcool etilic 96%, folosind un aparat Soxhlet [13-17].

In toate cazurile, după extracţie, soluţiile obţinute s-au filtrat printr-o hârtie cantitativă (bandă albastră), apoi s-a luat cu pipeta un volum de 100 cm^3 şi s-a introdus într-un cristalizor. Extractele s-au evaporat în etuvă cu autoreglare, la temperatura de 105°C, până la greutate constată, când s-a obţinut o masă cu consistenţă siropoasă. Pentru fiecare probă conţinutul de extract a fost calculat cu formula:

$$\% \text{ extract} = 100 \times m_{\text{reziduu}} / m_{\text{probă}},$$

determinându-se procentul de substanţe extrase din proba absolut uscată.

Analiza termică

Procesele termice care au loc în probele luate în studiu au fost analizate în regim dinamic, neizoterm în domeniul de temperatură de 20-600°C, folosindu-se următoarele condiţii:

- cantitatea de produs luată în studiu (probă micronizată) : 100 - 200 mg;
- sensibilitatea DTA: 1/10 - 1/5;
- sensibilitatea DTG: 1/5 - 1/10;
- viteza de încălzire:de la 1 la 10°C/min.

Tabelul 2

COMPOZIȚIA CHIMIC - ELEMENTARĂ A PROBELOR SICATIVATE

Proba de lemn	C %	H %	O %	N și substanțe minerale * %	N %	Cenușă %	pH-ul probei	Umiditatea probei %
Tei nativ (nou)	49,18	6,49	43,10	1,23	0,77	0,46	5,06	10
Tei tratat (vechi)	49,83	6,87	42,3	1,0	0,66	0,34	5,45	7
Plop nativ (nou)	50,73	6,67	41,51	1,09	0,79	0,30	4,83	14
Plop tratat (vechi)	50,99	7,28	40,83	0,9	0,64	0,26	5,16	9

*) Substanțele minerale se dozează ca "cenușă" (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO **etc.**

In analiză s-a folosit un derivatograf MOM - Budapesta, de tip Paulik - Paulik- Erdey. Prin derivatografie termică diferențială au fost analizate atât probe din lemn nou, cât și probe din lemn vechi.

Analiza prin spectroscopie IR

In studiul efectuat prin spectroscopie IR s-au folosit probe fin divizate (micronizate) din cele 4 mostre de lemn luate în studiu, caracterizate anterior prin analiză chimică și termică.

S-a lucrat în domeniul 700 - 4000 cm^{-1}, cu un spectrofotometru SPECORD 75 IR, Carl Zeiss Jena.

Probele au fost preparate sub formă de dispersie solidă în KBr prin tehnica pastilării.

Rezultate și discuții

Compoziția chimică

Determinarea cantitativă a elementelor chimice din compoziția lemnului în stare nativă și după prelucrare/tratare este deosebit de importantă; pe de o parte, se pot obține informații privind specia și proveniența acestuia, iar pe de altă parte, se pot evalua unele caracteristici privind natura tratamentului aplicat (atunci când este vorba de un lemn vechi, pus în operă).

Lemnul de orice specie și proveniență conține în compoziția sa chimică elementară C, O, H, N și o serie de substanțe minerale.

In tabelul 2 se prezintă datele privind compoziția chimică elementară a probelor de lemn luate în studiu, determinate experimental.

După cum reiese din datele prezentate în tabelul 2 se observă că, în urma tratamentelor de la punerea în operă, a unor intervenții ulterioare de conservare și datorită păstrării în timp (îmbătrânirii), compoziția în C și H crește sensibil, pe când concentrația în O, N și săruri minerale scade. De asemenea, se resimte o creștere a *p*H-ului, respectiv o scădere corespunzătoare a umidității.

In tabelul 3 se prezintă compoziția chimică a componentelor solubile, separate prin extracție. Se remarcă o diferență netă între concentrațiile componentelor extractibile în solvenți organici ale probelor noi față de cele vechi. In schimb, extractele în sisteme apoase prezintă diferențieri mult mai mici. In timp, lemnul pierde o parte din componentele grase și eterice. Prin îmbătrânire o mare parte dintre ele se degradează, transformându-se în componente volatile.

Analiza termică

Studiile termogravimetrice permit evidențierea efectelor care au loc sub influența creșterii graduale a temperaturii, culminând cu procesele de disociere a diferitelor tipuri de legături și finalizând prin descompunerea termică totală a diverselor clase de substanțe din componența probelor de lemn luate în lucru.

Tabelul 3

COMPOZIȚIA ÎN COMPONENTE EXTRACTIBILE

Proba de lemn	Extract în apă rece 10°C, %	Extract în apă caldă 80°C, %	Extract în soluții apoase de NaOH 1% la rece, %	Extract în eter etilic anhidru, %	Extract în alcool etilic de 96%, %
Tei nativ (nou)	0,88	3,35	18,77	1,25	4,23
Tei tratat (vechi)	0,84	2,18	17,93	0,54	3,84
Plop nativ (nou)	0,72	3,26	23,32	1,67	2,27
Plop tratat (vechi)	0,64	2,21	18,52	0,61	2,63

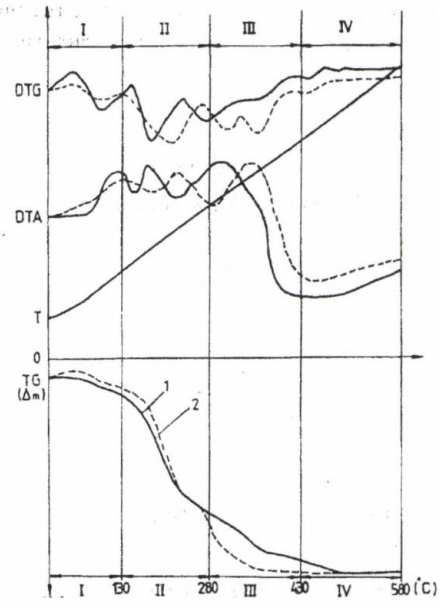


Fig. 1. Derivatograma lemnului de tei: 1-lemn nou; 2-lemn vechi

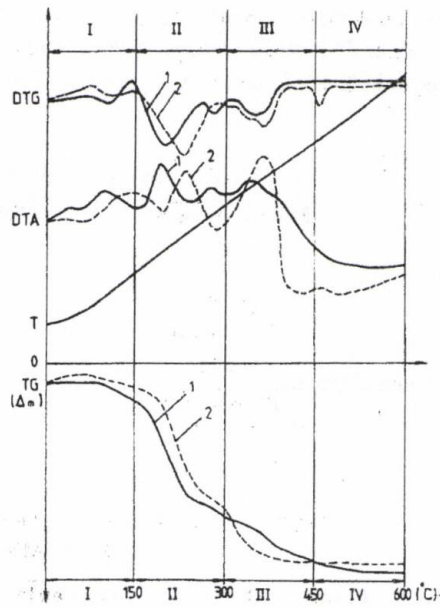


Fig. 1. Derivatograma lemnului de plop: 1-lemn vechi; 2-lemn nou

Analizând pierderea specifică în funcție de temperatură (TG) pentru lemnul de tei vechi, care este reprezentativ ca suport pentru obiecte de patrimoniu din lemn policrom (fig.1), se pot separa patru zone de descompunere termică. Până la 130°C (zona I) se înregistrează pierderile de apă fizică sau reversibilă (pierderea în greutate fiind cuprinsă între 6-9%). Descompunerea termică începe în zona a II-a (după 130°C, mai precis la circa 180°C). In acest domeniu al pierderilor în greutate se disting 3 etape: prima între 130 și 180°C cu o variație lentă (12%), a doua între 180 și 230°C cu o variație bruscă și aproximativ liniară (45%), respectiv, a treia între 230°C și 280°C cu o variație asemănătoare cu prima (≈12%). Descompunerea continuă și în zona a III-a între 280 și 430°C (≈30%), unde efectiv la temperatura de 380 °C descompunerea este practic terminată (Dm constantă).

În ceea ce privește lemnul de tei nou, datorită structurilor neîmbătrânite și a diverselor tipuri de apă conținută, acesta prezintă o comportare termică vizibil diferită, cu praguri termice de descompunere mult mai atenuate. In general se regăsesc aceleași patru zone de descompunere, cu variație aproximativ liniară, având coeficienți de pierdere pentru prima zonă (20-130°C) de cca 5-8%, în zona a II-a (130-220°C) de 36-39% , în zona a III-a (220-360°C) de 31-33%, iar în zona a IV-a (360-505°C) de 18-20%.

Lemnul de plop (fig.2) se comportă asemănător lemnului de tei, din punct de vedere al curbelor TG, cu diferența că pierderile specifice în greutate au loc în domenii având temperaturi mai ridicate cu circa

20-30°C, iar procesele de descompunere din zona a II-a și a III-a se desfășoară numai în două etape: una cuprinsă între 160-340°C și alta între 340-500°C. Procentele privind pierderea de masă în zona I și a III-a sunt mult mai reduse. In mod asemănător, proba de lemn nou, în comparație cu proba de lemn vechi, prezintă variații aproximativ liniare, atenuate.

Atribuirea proceselor de descompunere a componentelor principale ale lemnului (lignină, holoceluloză, hemiceluloză și celuloză pură) este destul de complexă. Literatura de specialitate [14-16] prezintă date comparative privind domeniile de descompunere pentru fiecare component în parte. Astfel, este cunoscut faptul că lignina urmează o cale de descompunere destul de uniformă, având o stabilitate mai ridicată, în comparație cu holoceluloza, care este puțin stabilă la toate nivelele de temperatură și hemicelulozele, care se descompun parțial până la 300°C, devenind apoi mai rezistente pentru nivelele următoare de temperatură. In schimb, celuloza pură se diferențiază net prin comportarea sa din domeniul 300-350°C (când are loc o pierdere bruscă în greutate), după care procesele de descompunere se desfășoară sensibil mai lent - traduse printr-o stabilitate termică mai ridicată.

Aceste considerente sunt foarte bine argumentate luând în discuție valorile pentru energia de activare și ordinul de reacție, calculate prin metoda Freeman - Carrol, coroborată cu analiza curbelor DTG și DTA.

Astfel, în tabelul 4 se prezintă valorile calculate prin metoda Freeman - Carrol pentru energia de activare și ordinul de reacție corespunzătoare proceselor de descompunere termică din domeniul de temperatură 130...280°C pentru lemnul de tei și, respectiv, între 160...320°C pentru lemnul de plop.

Analizând curbele DTA și DTG se poate evidenția natura efectelor termice și complexitatea procesului de descompunere termică pentru diverse domenii de temperatură. Astfel, în tabelul 5 se prezintă principalele domenii de temperatură și natura efectelor termice dominante, cu temperatura caracteristică pentru probele din lemn vechi de tei și de plop.

Tabelul 4

VALORILE ENERGIEI DE ACTIVARE ȘI ALE ORDINULUI DE REACȚIE

Proba de lemn	Energia de activare, kJ/mol	Ordinul de reacție
Tei nou	146,62	1,5
Tei vechi	85,56	1,2
Plop nou	155,12	2,0
Plop vechi	101,18	1,8

Tabelul 5

DATELE OBȚINUTE PRIN DERIVATOGRAFIE TERMICĂ PENTRU PROBELE DIN LEMN VECHI DE TEI ȘI DE PLOP

Proba de lemn vechi	Domeniul de temperatură, °C	Natura efectului termic dominant	Temperatura caracteristică, °C
Tei	50-155	puternic endoterm	maxim la 130
	155-205	puternic exoterm	minim la 185
	205-245	puternic endoterm	maxim la 215
	245-320	puternic exoterm	minim la 283
	320-400	puternic endoterm	maxim la 350
Plop	30-70	slab endoterm	maxim la 60
	70-190	puternic endoterm	maxim la 150
	190-210	exoterm	minim la 203
	210-240	puternic endoterm	maxim la 230
	240-340	puternic exoterm	minim la 275
	340-380	puternic endoterm	maxim la 360
	380-445	exoterm	minim la 420
	445-510	exoterm	minim la 480

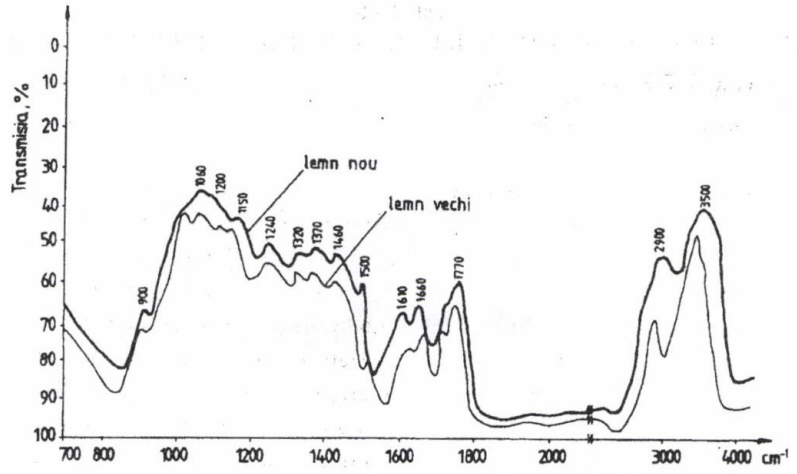


Fig.3. Spectrul IR al lemnului de tei

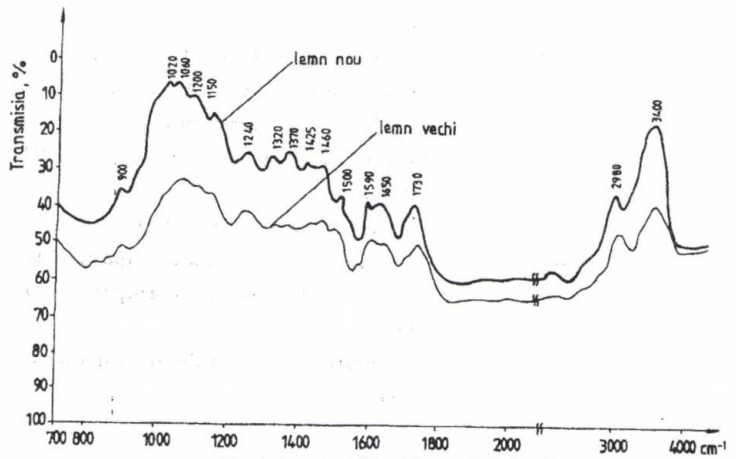


Fig.4 Spectrul IR al lemnului de plop

Analiza prin spectroscopie IR

Deşi lemnul este constituit în principal din trei elemente (C, H, O), spectrele de absorbţie în IR prezintă o gamă largă de benzi caracteristice şi profile spectrale foarte variate, specifice structurilor chimice, care intră în compoziţia sa. Astfel, spectroscopia IR permite evidenţierea vibraţiilor de valenţă şi de deformaţie (ν şi δ) corespunzătoare diferitelor tipuri de legături dintre verigile elementare, a prezenţei structurilor piranozice şi furanozice, a grupelor hidroxilice, a apei (sub diversele ei forme) şi a altor compuşi chimici din componenţa lemnului. In figurile 3 şi 4 se prezintă spectrele de absorbţie în IR ale probelor din lemn de tei, respectiv, de plop. Atât spectrul lemnului de tei, cât şi al celui de plop cumulează vibraţiile caracteristice componenţilor săi principali (celuloza, lignina, hemiceluloza, holoceluloza şi altele). Între spectrul lemnului nou şi al celui vechi nu apar deosebiri remarcabile.

În tabelul 6 se prezintă datele privind interpretarea spectrelor IR.

Cu ajutorul spectrelor IR se determină modificările structurale care au loc în timp şi, după caz, tipul tratamentului aplicat în procesele de conservare - restaurare. De exemplu, compuşii anorganici cu activitate acido-bazică afectează, în general, banda de la 900 cm^{-1}, a cărei intensificare denotă creşterea conţinutului de domenii amorfe. In schimb, tratamentele cu sisteme pe bază de alcooli-hidrocarburi vor afecta benzile din domeniul 1100-1200 cm^{-1}. Procesele radiative şi cele termice îşi vor pune amprenta asupra benzilor din domeniul 1650-1700 cm^{-1} şi , respectiv, 3400-4000 cm^{-1}.

In urma proceselor de deshidratare benzile din domeniul 2900-3500 cm^{-1} sunt diminuate vizibil la lemnul de tei şi foarte mult la cel de plop. Acest lucru demonstrează permeabilitatea ridicată la fenomenele de difuzie pentru plop, care conferă o reversibilitate bună proceselor de sorbţie-desorbţie a apei.

Spectrele IR evidenţiază foarte bine procesele de îmbătrânire a lemnului, care conduc la modificări microstructurale ce afectează şi comportarea hidrică, respectiv domeniul de variaţie al echilibrului hidric.

Tabelul 6

INTERPRETAREA SPECTRELOR IR PENTRU LEMNUL DE TEI ŞI DE PLOP

Numerele de undă corespunzătoare benzilor de absorbţie, cm^{-1}		Tipul de vibraţie
lemn de tei	lemn de plop	
900	900	- vibraţie caracteristică inelului piranozic legat glicozidic
1000	1020	- vibraţii de valenţă a grupei CO
1060	1060	- vibraţii de valenţă ale leg.C-C
1100	1100	- vibraţii de deformaţie ale leg. C-OH
1150	1150	- vibraţii de valenţă ale leg. C-O-C
1240	1240	- vibraţii de deformaţie ale leg. C-OH
1320	1320	- vibratii de deformaţie ale leg.C-H
1370	1370	- vibraţii de valenţă ale ionului $-COO^-$
1460	1425-1460	- vibraţii de deformaţie ale grupei $-CH_2$
1500	1500	- vibraţii de valenţă ale ciclului benzenic din lignină
1590	1590	- vibraţii de valenţă ale ciclului benzenic din alţi compuşi organici
1650	1650	- vibraţii de valenţă în CO; - vibraţii de deformaţie ale leg.H-OH din apă
1730	1730	- vibraţii de valenţă în CO
2980	2980	- vibraţii de valenţă ale grupării $-CH_2$
3500	3400	- vibraţii de valenţă ale grupării H_2O-OH - vibraţii ce aparţin diverselor forme de apă

Concluzii

Lucrarea face parte dintr-un studiu mai amplu privind compatibilitatea tehnicilor vechi tradiţionale cu noile materiale şi metode de intervenţie asupra straturilor picturale ale operelor de artă, care solicită procese de conservare - restaurare.

- In studiu s-au folosit două tipuri de lemn: tei şi plop, utilizate frecvent în confecţionarea panourilor pentru tablouri, a binalelor, stranelor şi a suporturilor pentru iconostase.

- Analiza chimică a lemnului de tei şi de plop evidenţiază faptul că, în timp ce concentraţia în C, H şi pH-ul probelor cresc sensibil, concentraţia în O, N, săruri minerale şi umiditatea scad în timpul păstrării, după punerea în operă a lemnului respectiv.

- Se remarcă o diferenţă netă între concentraţia componentelor extractibile în solvenţi organici ale probelor de lemn nou faţă de cele ale lemnului vechi, deoarece în timp se pierd componentele grase şi eterice, iar prin degradare, unele componente organice devin volatile.

- Analiza termică în regim dinamic evidenţiază, atât prin curba TG cât şi prin curbele DTA şi DTG, comportări diferite ale celor două specii, cu modificări nete în timpul păstrării.

- Spectrele IR pun în evidenţă modificările structurale survenite în procesele de îmbătrânire a componentelor principale: lignină, holoceluloză, hemiceluloză, celuloză pură şi apa sub diversele ei forme - apa legată fizic şi apa de constituţie.

- Aceste rezultate vor forma baza principală de date, care va fi utilizată în studiul deplasării domeniului normal de variaţie a echilibrului hidric al suporturilor vechi din lemn de tei şi de plop.

Bibliografie

1. FENYVES, Z., Lemnul şi utilizările sale în industrie, Sinteză documentară tehnico-economică, Bucureşti, CDF, 1969

2. GHELMEZIU, N., Manualul inginerului forestier, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1957, p.261

3. GHELMEZIU, N., Manualul inginerului forestier, Ed. Tehnică, București, 1957, p. 338
4. GHELMEZIU, N. și SUCIU, P.N., Identificarea lemnului, Ed.Tehnică, București, 1959
5. MARCHI, N., Tecnologia del legno, Ed. Marsilia, Padova, 1966
6. PETROFF, G. și NORMAN, D., Les proprietés physiques et mecaniques du papier en correlation avec les dimensions caracteristiques de fibre de bois feuillus tropicaux, FAO, Cairo, 1965
7. SANDU I., LUCA, C., VASILACHE, V., NICULA, S., SANDU, I.CiA. și CERNENCO, U., Studii privind influența solvenților organici asupra deplasării echilibrului hidric al lemnului, Știința, tehnica și arta conservării și restaurării Patrimoniului Cultural, Supliment al Analelor Științifice, .I, Ed.Universității "Al.I.Cuza" Iași, 1997, p. 89
8. KASTERINA, T. N., KALININA, L.S., Analiza chimică a rășinilor sintetice și a materialelor plastice , Ed.Tehnică, București, 1965, p.28
9. KORȘUN, M.O. și GELMAN, H.E., Novîe metodî elementarnogo mikroanaliza, Ed.Goshimizdat, Moscova, 1949
10. STEPHEN , W.J., Ind.Chem., **37**, 432, 1961, p. 86
11. KOLTHOF, I.M., SANDALL, E.B., Kolicestvennîi analiz, Ed. Goshimizdat, Moskva, 1948
12. BEET, A.E., J. Appl.Chem., **4**, 7, 1954, p. 373, Nature, 175,1955, 155, p.513; Analyst , 81, 1956, 962, p.316
13. RUSANOVSCHI, M., DRAGNEA, A., "Analiza chimică textilă", vol.I, Ed.Tehnică, București, 1980
14. SIMIONESCU,I.CR., GRIGORAȘ, M., CERNĂTESCU ASANDEI, A.,"Chimia lemnului din RPR", Ed.Academiei R.P.R, București, 1964, p.72
15. DORÉE, W.H., Les méthodes de la Chimie de la cellulose, Ed.Dunod , Paris, 1949, p.467
16. HULOT, G.LEVY, L'analyse immediate des bois, Ed.Masson et Cie, Paris, 1946, p.51
17. KUIDINA, I.I., GVOZDERA, E.I, SOLOVIEVA, Iu.P., "Zbornic trudov", tom.VIII, Goslesbumisdat, Moscova - Leningrad, 1960, p.5
18. FILIPOVICI , J. , Studiul lemnului, Ed.Didactică și Pedagogică, București, *I și II*, 1964
19. GHELMEZIU, N.G.,Lemnul exotic - proprietăți și utilizări, Ed.Tehnică, București, 1981
20. VINTILĂ, E.,Protecția lemnului și a materialelor pe bază de lemn, Ed.Tehnică, București, 1978
21. MIHALCU, M., Conservarea obiectelor de artă și a monumentelor istorice, Ed.Științifică., București, 1970
22. MAYER, R., Materiales y technicas del arte, Ed.Tursen, Madrid, 1993
23. VASILIU, H.,Chimia agricolă, *I și II*, Ed.Tiparul Moldovenesc, Chișinău, 1937
24. SIMIONESCU, I.Cr., ROZMARIN, Gh., Chimia lemnului și a celulozei, Ed.Institut. Politehnic, Iași, *I*, 1972.
25. COSTACHE, D., Analiza chimică prin metodă cinetică, Ed.Academiei Române, București, 1974
26. AVRAM, M., MATEESCU, Gh., D., Spectroscopia în IR- aplicații în chimie organică, Ed. Tehnică, București, 1966
27. BÂRCĂ - GĂLĂȚEANU, D., GIURGEA, M., IOVA, I., SAHINI,V., TRUȚIA, A., ȚIȚEICA, R., Introducere în spectroscopia experimentală, Ed.Tehnică, București, 1966
28. POGANY, I., BANCIU, M., Metode fizice în chimia organică, Ed. Științifică, București, 1972

Intrat în redacție: 4.V.1998

*1. Societatea **CHIMINFORM DATA** vă poate oferi, în mod gratuit, o listă a brevetelor de invenție din diverse domenii, furnizate pe baza unor cuvinte cheie în limba engleză, indicate de Dvs.*

*2. Din listă selectați titlurile de brevete de invenție care vă interesează și le transmiteți la **CHIMINFOM DATA** împreună cu comanda pentru rezumatele acestor brevete.*

3. Pentru fiecare rezumat va trebui să plătiți suma de 20 000 lei.

4. În cazul în care veți solicita textul complet al unui brevet urmează să achitați suma de 100 000 lei pentru fiecare brevet în parte.

MAXIMILAN KULIN
ALECSANDRU PAVEL

Stand frigogen privind hidrotermica experimentală a acumulărilor de gheață în instalațiile tehnologice

C.Z.: 62.

In a review relating to high pressure technical and technics the most representative sealing types are presented on one side and joinings, on the other side, in theirs demountables variants.

Into an analytical point of view the determining aspects regarding the hydrotermic of tubings affected by frosen water are studied. The problem formulation is succeeded by the thermal regime analyse of said tubings (ice free and internal ice cover) and by the corresponding statical pressure evaluation, of IIth species.

The FRIGOGEN (Romainian Patent no 108 731 B1) and the corresponding tubing models of original design and execution regarding the laboratory studies of ice accumulation hydrotermics in void enclosures are presented.

Utilizând echipamente și sisteme de racordare și etanșare specifice tehnicii și tehnologiei presiunilor înalte, în laboratorul de Fiabilitate și Securitate Industrială al Universității Petrol-Gaze din Ploiești, a fost brevetat în România [4], realizat [1-3] și funcționează [5] un Stand Frigogen, pentru studierea experimentală "in situ" a comportamentului acumulărilor industriale de gheață în incinte cave, în condiții statice și dinamice (fig. 1, 2).

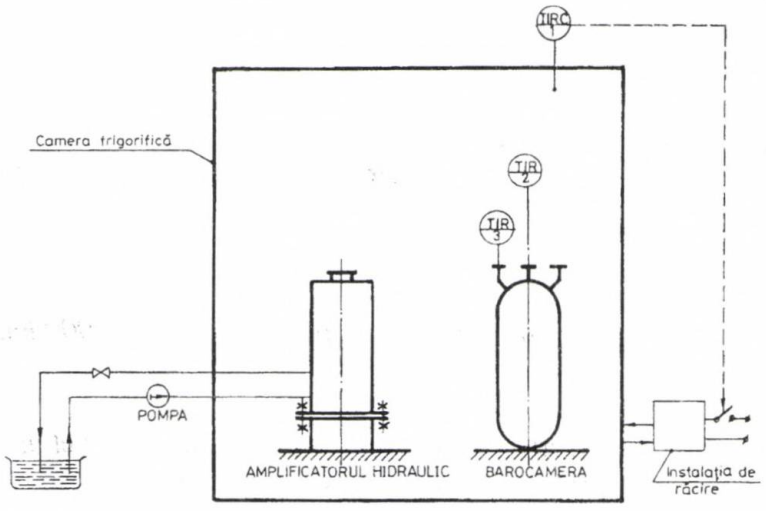


Fig. 1.

Dr. ing. KULIN, M. și prof. dr. ing. PAVEL, A., Universitatea Petrol-Gaze , Ploiești, Facultatea de Inginerie Mecanică și Electrică

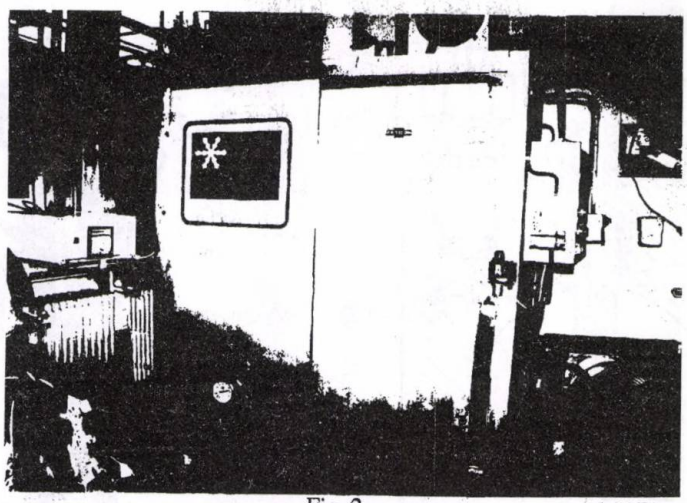


Fig. 2

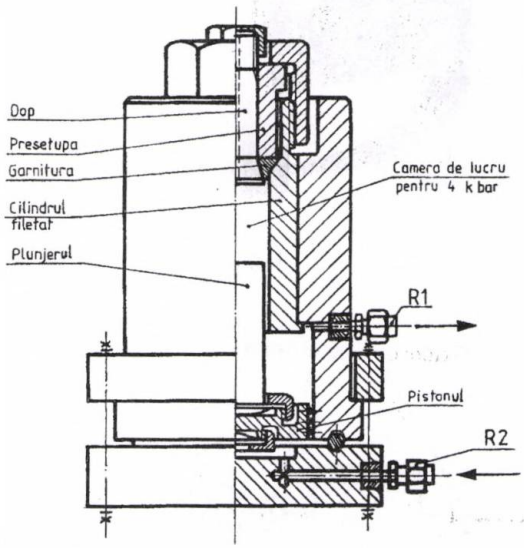


Fig. 3

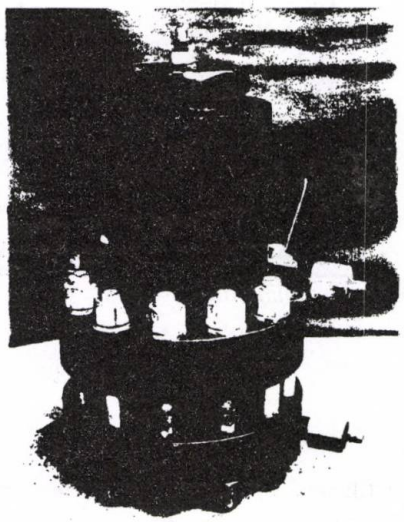


Fig. 4

În principal, standul respectiv constă dintr-o cameră frigorifică a cărei temperatură este asigurată și reglată prin intermediul unei instalații de răcire complet automatizată. În incinta camerei frigorifice, este amplasat, de la caz la caz, un amplificator hidraulic și/sau o barocameră. Temperatura și presiunea din interiorul barocamerei sunt indicate și înregistrate, în mod continuu, printr-un înregistrator cu două peniță.

Amplificatorul hidraulic (fig. 3, 4) este constituit dintr-un corp principal cav, care, la partea sa superioară, are fretat un cilindru cav delimitând camera de lucru pentru presiuni care nu depășesc 4 kbar. La partea inferioară a aceluiași corp principal cav, într-un alezaj cilindric, se poate deplasa - axial - un piston etanșat cu garnituri "O", care, la rândul său, antrenează un piston de tip plunger. Capătul superior al plungerului pătrunde și poate culisa în camera de lucru a cilindrului fretat. La interior, în partea sa superioară, cilindrul fretat este prevăzut cu o porțiune conică, care se continuă cu un alezaj cilindric, spații în care sunt montate o garnitură-pană ce etanșează pe principiul suprafeței nesprijinite (Bridgman), un dop conic ce închide camera de lucru și o presetupă care realizează - prin strângere - etanșarea inițială (la presiune mică).

Barocamera statică (fig. 5, 6) este alcătuită, în principal, dintr-un semicorp cav superioar, asamblat prin sudură cu un semicorp inferior de asemenea cav, fixat pe o talpă. Împreună, cele două semicorpuri cave delimitează o incintă etanșă, de formă cilindrică cu extremități semisferice, a cărei suprafață interioară este lustruită și al cărei volum este bine determinat. Pe axa de simetrie a barocamerei, este fixată - într-un orificiu filetat, cu ajutorul unei garnituri-pană și a unei presetupe - o teacă de termocuplu, cu rolul de dop. Această etanșare este realizată tot pe principiul suprafeței nesprijinite. În același semicorp superior, simteric față de teaca de termocuplu, sunt montate două racorduri, care comunică cu partea cea mai de sus a incintei. Presiunea de lucru maximă a barocamerei statice este de 2,8 kbar.

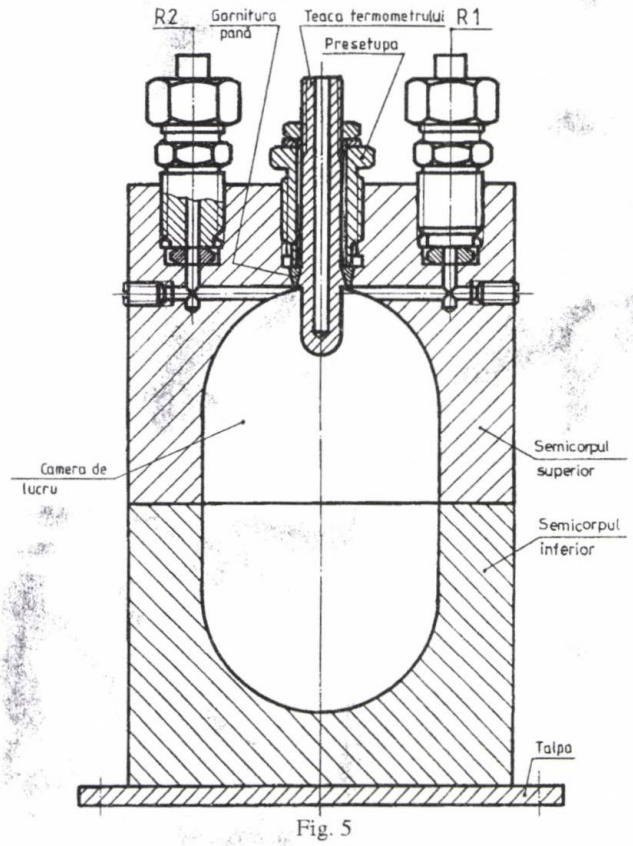


Fig. 5

Fig. 6

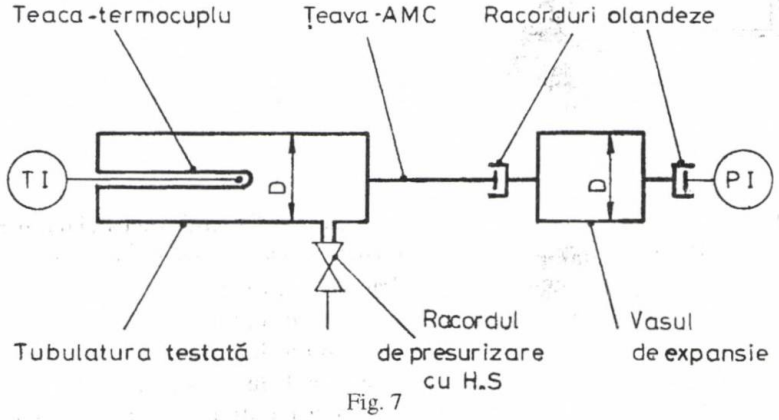


Fig. 7

Principiul constructiv al modelelor tubulare experimentale folosite, structurate din elemente și componente "de serie industrială" (fig. 7), iar schițele corespunzătoare de execuție constructivă se sunt redate în figura 8. Tubulatura testată este echipată cu teacă axială, pentru termocuplu sau termometru cu bimetal, iar la capătul opus, tot în poziția axială, este racordată - prin țeavă AMC ϕ 10 x 2,5 mm - cu vasul de expansie realizat din același material tubular ca și tubulatura testată. Pe mantaua tubulaturii testate este practicat un racord, prevăzut cu robinet, prin care apa din incintă este impurificată intenționat și presurizată cu hidrogen sulfurat gazos. Modelele tubulare, experimentale și experimentate ca atare, au fost realizate pentru două diametre diferite, având lungimi identice.

Vasul de expansie este prevăzut cu manometru, pentru a controla presiunea hidrogenului sulfurat gazos, introdus în apă. Din motive de simetrie, toate modelele tubulare experimentale au fost echipate cu manometre, indiferent dacă acestea erau destinate să conțină apă sau soluție de hidrogen sulfurat în apă.

Au fost realizate patru modele tubulare, dintre care două cu tubulatură ϕ 219 x 7 mm, iar celelalte două, cu tubulatură φ 60 x 4 mm. Două modele tubulare - câte unul ϕ 219 x 7 mm și, respectiv, ϕ 60 x 4 mm- au fost umplute cu apă, iar celelalte două modele - cu soluție presurizată de hidrogen sulfurat în apă. Potrivit buletinelor de analiză oficiale, emise de către Compartimentul C.T.C. - laboratoare de la Institutul de Criogenie și Separări Izotopice (I.C.S.I.) din Râmnicu Vâlcea, soluția de hidrogen sulfurat în apă s-a caracterizat prin $H_2S = 0,29\%$, respectiv $\delta^{2-} = 0,27\%$ (cristalohidrați).

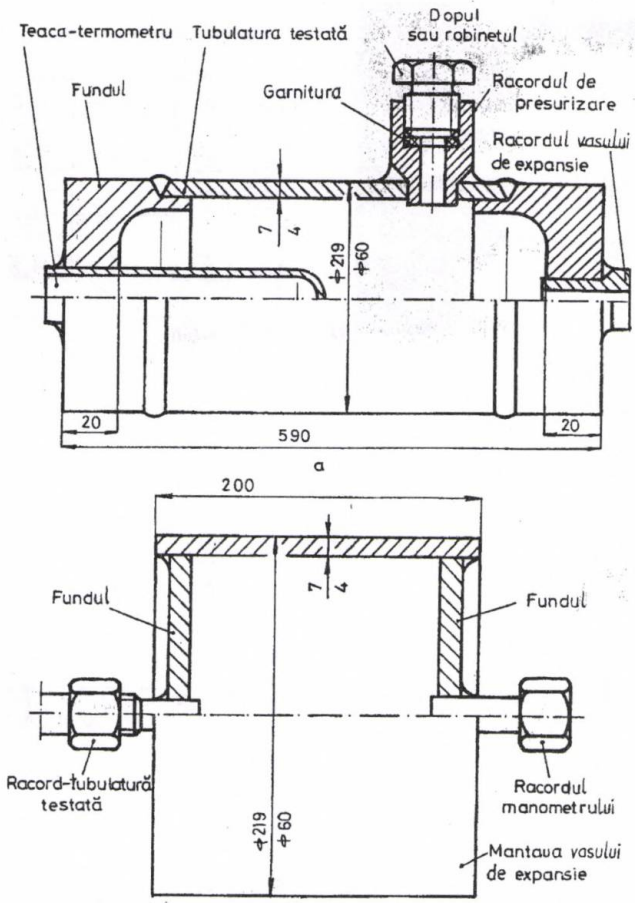


Fig. 8

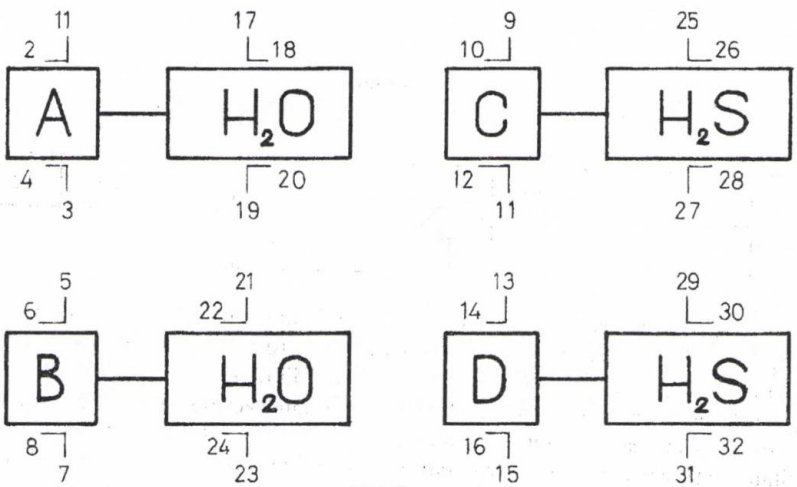


Fig. 9

Modelele tubulare experimentale (MTE) s-au inscripționat astfel:

- litera "A" indică MTE confecționat din tubulatură ϕ 219 x 7 mm și conține apă potabilă;
- litera "B" indică MTE confecționat din tubulatură ϕ 60 x 4 mm și conține apă potabilă;
- litera "C" indică MTE confecționat din tubulatură ϕ 219 x 7 mm și conține apă cu hidrogen sulfurat;
- litera "D" indică MTE confecționat din tubulatură ϕ 60 x 4 mm și conține apă cu hidrogen sulfurat.

Planul de tensometrare al modelelor tubulare experimentale a implicat amplasarea a treizeci și două de traductoare tensometrice rezistive (TTR), dispuse în puncte de măsurare diametral opuse, formate - fiecare - din câte două TTR amplasate la 90° unul față de celălalt (fig. 9), iar modelele tubulare experimentale, pregătite în vederea realizării programului experimental, au arătat ca în fotografia din figura 10.

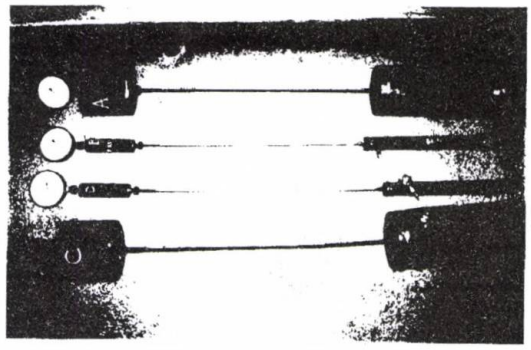


Fig. 10

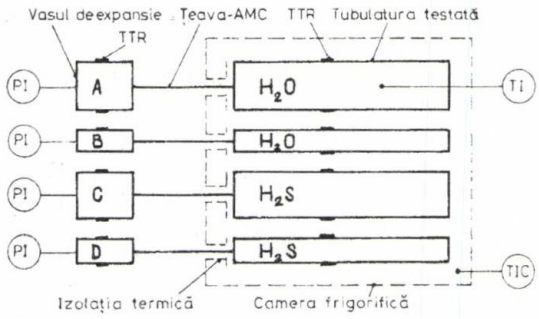


Fig. 11

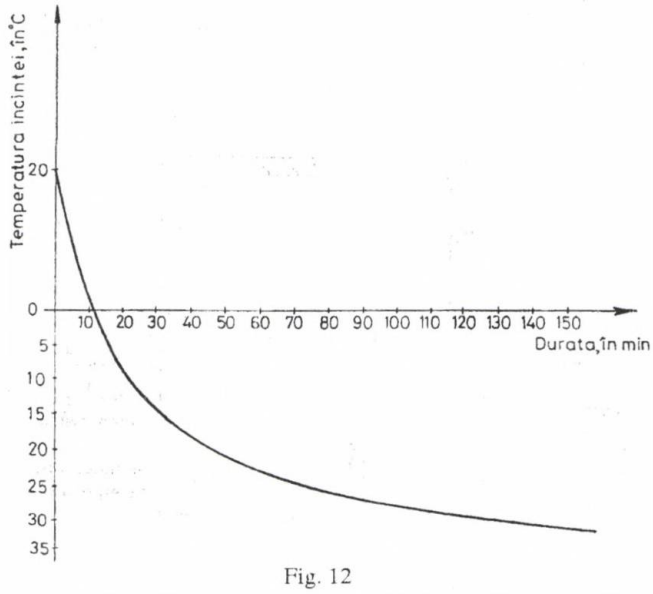


Fig. 12

Tabelul 1

VITEZA DE RĂCIRE A INCINTEI CAMEREI FRIGORIFICE

Durata, min	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150
Temperatura, °C	20	-4	-15	-20	-23	-25	-27	-29	-30	-31	-32

Modelele tubulare experimentale - având TTR aplicate - au fost introduse în camera frigorifică a standului Frigogen, iar schema de principiu a amplasării acestora este redată în figura 11.

Standul Frigogen propriu-zis (fig. 2) este constituit dintr-o cameră frigorifică cu volumul de 4 m^3, prevăzută cu ventilator interior, necesar producerii turbulenței aerului, în vederea accelerării transferului de căldură. Pentru menținerea constantă a temperaturii programate, standul este automatizat. De asemenea, există posibilitatea utilizării a două termocupluri și a unui traductor de presiune, conectate la un înregistrator. În condițiile temperaturii ambiante de 20°C, viteza de răcire a aerului din camera frigorifică este cea redată în tabelul 1 și figura 12.

Aparatura auxiliară utilizată a constat dintr-o punte tensometrică Hottinger Baldwin Messtechnik (Germania) și o cutie de comutare, realizată de către autorii acestei lucrări.

Bibliografie

1. PAVEL, A. și KULIN, M., Studii și cercetări teoretico-experimentale privind acțiunea distructivă a gheții în conductele tehnologice, 1986
2. PAVEL, A. și KULIN, M., Studii teoretice privind disponibilitatea de capacitate portantă și determinarea electrotensometrică a stării de eforturi, în timpul presurizării hidraulice, în zona avariată de gheață a rezervorului TK 11 B 1987
3. PAVEL, A. și KULIN, M., Stand pentru determinarea caracteristicilor fizice ale gheții, Simpozion, 1992
4. KULIN, M. și PAVEL, A., Stand pentru studiul comportamentului gheții, în condiții statice și dinamice
5. KULIN, M., Contribuții la studiul efectelor gheții în componentele tubulare ale instalațiilor tehnologice, (teză de doctorat), 1997

Intrat în redacție: 11.XI.1997

BIOTEHNOLOGIE

Procese metilante - XIV

C.Z.: 577.1

This paper presents the importance o f the methylative processes for the structure of the nucleic basese. From this cathegory was selected the bicyclic bases (i.e. the purinic one). The N-methylative processes is presented as the main natural determinant of the purinic structure. Was esthablished t thti purinic types of the structures as a consequence of the methylative processes: a. purinic; b. antipurinic; c. alloxanic.

Is also suggestes a new type of the byosynthese is of the purine structure in which the start point is the alloxane molecule.

A special remark is associated is esthablished the phisisc sense of the oxidative process (exactlly the was observed by us for the synthesis of the benzenic ring).

Producerea proceselor metilante în cadrul metabolismului cuaternar de bază (C, H, O, N) deosebit de importante în cadrul metabolismului aminoacidic nu puteau, în mod logic, să nu aibă o importanță cel puțin egală și în cazul metabolismului acizilor nucleici.

În acest sens dacă vom considera fenomenul determinismului genetic în cadrul căruia soarta aminoacizilor (ca sinteză și apoi ca fel de organizare polimerică - cel puțin în gradul I de structurare) este dependentă de evoluția acizilor nucleici, ar urma că măcar anumite procese chimice (și în mod special din categoria celor de control, odată ce sunt specifice aminoacizilor să fie preluate ca specifice și de către metabolismul acizilor nucleici. În această privință dacă vom considera procesele metilante ca având un rol informațional în metabolismul aminoacidic (pentru că în cel al acizilor nucleici dubiile sunt de domeniul celei mai crase inutilități) va trebui să recunoaștem aici originea unuia dintre cele mai importante procese informaționale.

Este necesar însă, în cadrul acestei discuții, să se facă precizarea că discutând despre aceste procese metilante în cadrul metabolismului acizilor nucleici vor fi considerate în mod exclusiv chestiunile referitoare la bazele nucleice (adică purinice și pirimidinice) excluzând cu desăvârșire orice considerații asupra componentelor zaharidice.

Credem că tratarea acestora ca un subiect secundar se justifică pe deplin prin rolul relativ omogen pe care acestea îl dețin în biochimia acizilor nucleici. Nu credem că este o eroare afirmația că aceste componente (zaharurile nucleice) au în structura și fiziologia acizilor nucleici un rol neinformațional sau în orice caz unul deosebit de modest.

Credem că discutarea chestiunii proceselor metilante la nivelul bazelor nucleice reprezintă un subiect dintre cele mai interesante și care ar merita, desigur, o tratare exhaustivă.Din păcate, acest lucru care ne rămâne inaccesibil din considerente de timp și spațiu grafic, ne obligă la o condensare a acestei discuții, astfel încât în cele ce urmează să fie prezentate, în mod special aspecte legate de procesele metilante ale bazelor purinice.

Cele mai importante aspecte ale acestei discuții sunt sintetizate în structurile compușilor prezentați în figura 1.

Compușii din figura 1 sunt, în ordinea prezentării lor grafice, următorii: (I)-teofilina (din frunzele de Tea sinensis); (II)-toxaflavină (din mediul de cultură al bacteriilor Bangkrek); (III)-heteroxantină (din sfecla de zahăr și din Saccharomyces cerevisiae); (IV) puromicina (din Streptomyces sp.); (V)-6-metil-amino-purina-(din hidrolizatele de acizi nucleici de Escherichia coli); (VI)-chinetina (din ADN de Saccharomyces cerevisiae); (VII)-cofeina (din boabele de Coffea arabica și frunzele de Tea sinensis și din Theobroma cacao); (VIII)-teobromina (din boabele de Theobroma cacao și în frunzele de Tea sinensis) și (IX)-acidul tetrametil-uric (din frunzele de Tea sinensis).

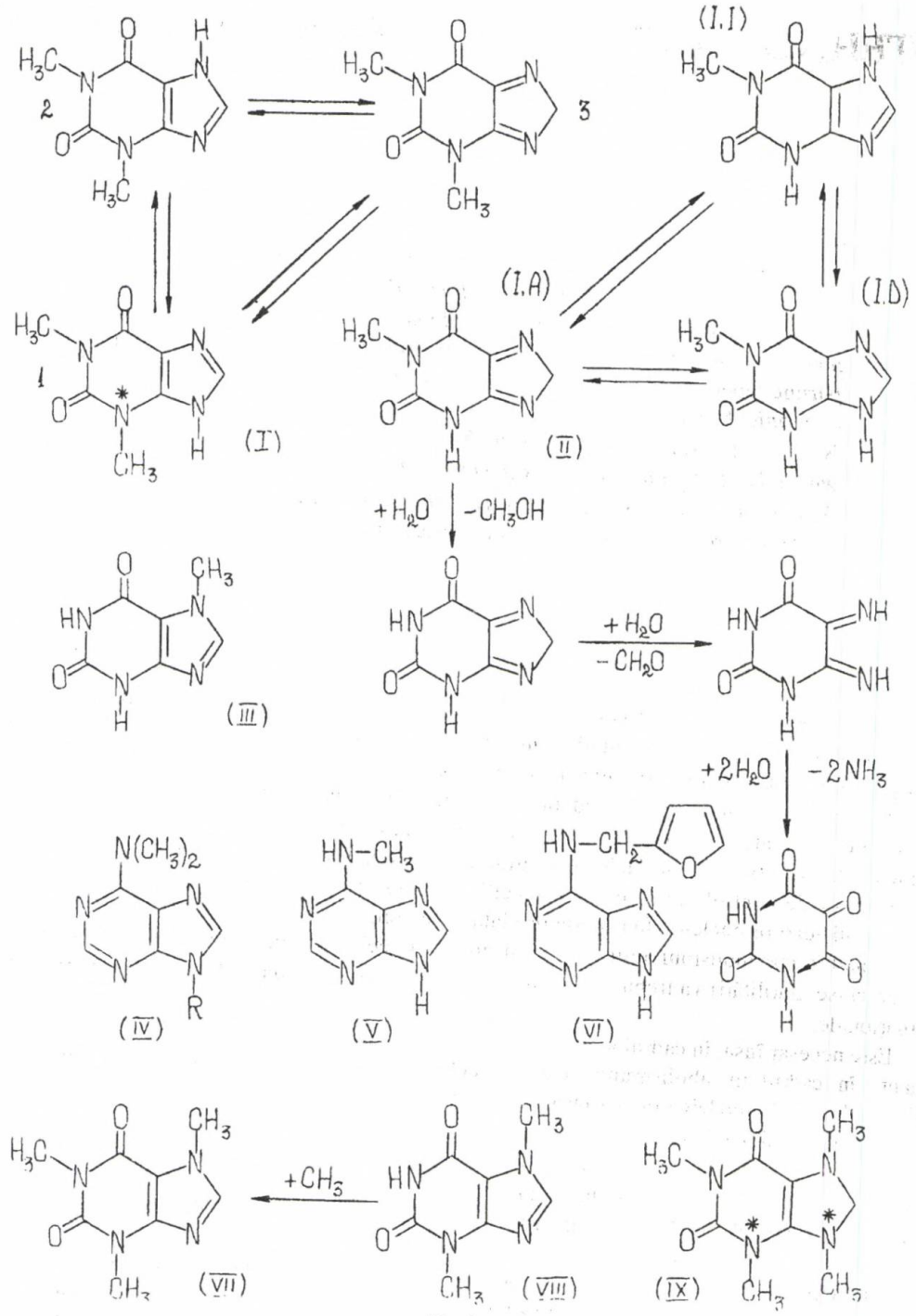


Fig. 1

Așa cum se poate constata dintr-o examinare sumară a acestor compuși, ei sunt, din punctul de vedere al proceselor metilante, de două tipuri:

- o primă categorie este formată de compușii la care procesul metilant are loc la nivelul unui atom de azot aminic, adică exociclic;

- cea de a doua categorie o formează compușii la care procesul metilant are loc la nivelul unui atom de azot care face parte din structura ciclică a nucleului purinic (partea pirimidinică sau cea imidazolică).

Înainte de a trece la examinarea celor două tipuri de compuși facem observația că, în timp ce grupele -NH_2 purinice sunt beneficiarele frecvente ale procesului metilativ, grupelor -OH purinice li se refuză categoric acest proces. Această opțiune a biosistemelor nu poate fi lipsită de o anumită finalitate fiziologică, asupra căreia poate că vom reveni ulterior.

De asemenea, facem observația că în timp ce sunt cunoscute cazuri de aminoacizi pirimidinici, nu se cunosc până în prezent cazuri de α-aminoacizi purinici (cu legătură *amino* glicozidică purinică sau pirimidinică) fapt care are o semnificație specială din punct de vedere al biochimiei evolutive.

Rezumând cele spuse mai sus referitor la tipurile de procese N-metilante purinice vom conchide că există două asemenea tipuri pe care le vom desemna ca fiind: metilare nucleară (atunci când grefarea grupei *metil* se face la nivelul unui atom de azot al structurii heterociclice, oricare ar fi aceasta) și metilare catenară (atunci când grefarea grupei metil se face la nivelul unei grupe *amino* atașată structurii heterociclice pirimidinice din structura purinică). Anticipând într-o oarecare măsură, vom spune că fiecare dintre aceste procese metilante, caracteristice unei anumite situații fiziologice, are o finalitate chimică, biochimică și fiziologică precisă.

Compusul (I) - teofilină, prezintă particularitatea de a fi rezultatul unui proces metilant nuclear dublu.

Ceea ce este caracteristic în această situație de metilare nucleară este faptul că ambele procese metilante se produc la nucleul purinic.

În acest fel apar două consecințe structurale deosebit de vizibile și importante:

1. Metilarea poziției aminoglucozidice pirimidinice (marcată prin asterisc) exclude posibilitatea fixării în această poziție a unui alt radical (cum ar fi de exemplu unul ribozil).

2. Absența metilării în nucleul imidazolic îi lasă acestuia configurația intactă astfel încât el își păstrează posibilitatea formării legăturii amino-glucozidice specifice unei structuri nucleozidice.

3. Absența metilării nucleare imidazolice face posibilă existența în acest nucleu a posibilității de izomerie conform celor trei structuri:

a. structura imidazil-nucleotidică propurinică (marcată 1);

b. structura imidazil antinucleotidică, antipurinică și antipirimidinică (marcată 2);

c. structura formil-aloxanică, de asemenea, antinucleotidică, antipurinică și antipirimidinică (marcată cu 3).

Așa cum se observă structurile a și b, sunt structuri antialoxanice.

Să mai facem, în legătură cu metilarea atomului de azot marcat cu asterisc, observația că până în prezent nu se cunosc situații de legare pirimidinică a radicalilor în molecula purinelor, ceea ce ne sugerează concluzia că apariția nucleului imidazolic condensat anulează individualitatea structurii pirimidinice.

Cel de al doilea compus, toxaflavina, care este N-mono-metilxantină se caracterizează printr-un amplasament al grupei metil care nu blochează nici una dintre pozițiile amino-glicozidice. Adică nici pe cea pirimidinică nici pe cea purinică.

Acest compus este deosebit de interesant prin aceea că în structura sa este posibilă formarea derivatului nucleotidic pirimidinic, cel purinic fiind realizabil numai pe calea izomerizării nucleului izoimidazolic. Dar cel mai interesant element din structura acestui compus rămâne prezența nucleului izo-imidazolic într-o formă care consfințește echivalența celor doi atomi de azot.

Această structură am defini-o drept o structură di-amino-formil-N-metil-aloxanică (notată cu IA) și credem că este structura care arbitrează conversia în cei doi izomeri: cel normal cu structură imidazolică directă (I-D) și cel antipirinic cu structură imidazolică inversă (I-I).

Compusul care este o toxină rămâne totuși notabil prin aceea că demonstrează posibilitatea existenței în structura purinică a unui inel imidazolic de acest fel.

Compusul este totodată și un derivat aloxanic. În figura 1 am făcut o schemă de conversie a acestui compus la aloxan pe calea eliminării hidrolitice mai întâi a grupei metil, apoi a grupei $-CH_2-$ și, în final, a atomilor de azot sub forma CH_3-OH, CH_2O și respectiv NH_3.

Conform acestei scheme credem că acest compus ar trebui considerat ca fiind rezultatul a două procese metilante, prin care sunt introduse în mod succesiv în structura sa unitățile C_1-CH_3 și $-CH_2-$ (aceasta din urmă ca punte ciclizantă).

În lumina celor de mai sus credem că ar trebui considerată și calea inversă de sinteză a structurii pirinice adică aceea a condensării aloxanului cu doi moli de amoniac iar apoi condensarea derivatului *di*-iminic cu un mol de CH_2O (evident condensare ciclizantă) și în final izomerizarea nucleului izoimidazolic la nucleu imidazolic direct.

Reacția acestui compus cu un mol de NH_3 ar conduce, de exemplu, la formarea unei molecule de guanină. Dacă o asemenea sinteză este posibilă, dacă ea există în natură (și unde) și, dacă nu există, de ce nu există?

Iată câteva probleme destul de interesante ridicate de această ipoteză a noastră. Formarea guaninei din natură este un element de natură să încurajeze această idee. Constatăm însă că structura acestui compus care este propiridin-nucleotidică este asociată cu o toxicitate destul de pronunțată.

În cele de mai sus am pus în discuție și posibila existență a unor structuri purinice în care nucleul imidazolic ar fi putut adopta o structură indirectă (I-I). În sprijinul acestei presupuneri și de fapt ca o confirmare, prezentăm compusul (III)-heteroxantina, în care datorită metilării se formează o structură care este în egală măsură și antialoxanică și antinucleotidică (de tip antipurinic).

În privința acestui compus ar fi de reținut faptul că el se găsește atât într-o plantă superioară, cât și într-o drojdie, ceea ce credem că are semnificația originii comune (chiar dacă foarte îndepărtată) a celor doi taxoni dintre care unul (drojdia) a evolut în mod aclorofilian în timp ce al doilea, sfecla (și nu numai ea) a evoluat clorofilian.

Deci la nivelul levurilor până la cel al plantelor superioare purinele își mențin posibilitatea izomeriei nucleului imidazolic în sensul I-D ——>I-I.

Următorii trei compuși: (IV)-puromicina, (V)-amino-adenina și (VI)-chinetina sunt toți trei derivați adeninici și în același timp derivați metilativi catenari și au fiecare datorită procesului metilant propriu și specific, o anumită proprietate fiziologică foarte binedefinită.

Astfel puromicina [1] un derivat *di*-metilaminic al adeninei este un inhibitor specific al formării L_P (legăturii peptidice). În acest fel procesele metilante de la nivelul metabolismului acizilor nucleici sunt transferate la nivel de mecanism al biosintezei aminoacizilor.

Am putea spune că acest compus metilat este o verigă de legătură între metabolismul acizilor nucleici și cel al aminoacizilor.

O asemenea poziție nu poate fi considerată decât ca fiind una foarte importantă. În structura puromicinei riboza se leagă aminoglicozidic dar pentru a permite legarea tirozinei ea devine 3-amino-riboză.

La această grupare aminică (pierdută pentru legătura fosfo-di-esterică specifică acizilor nucleici) se va lega tirozina prin intermediul unei L_P. În fine, tirozina însăși pentru a face parte din această moleculă va fi metilată la gruparea sa -OH fenolică (întocmai cum bazele nucleice sunt metilate la grupările lor $-NH_2$).

În ceea ce privește gruparea dimetil aminică putem constata faptul că cele două grupe metilice exclud cu desăvârșire posibilitatea formării unei L_H. În privința compusului (V) acesta este unul normal pentru procesul modificării care se produce în cursul relației antibiotice (antagonice) dintre celula drojdiei și agresorul viral.

Chimetina-compusul (VI) este un fel de compusul (V) în care unul dintre atomii de H ai grupei $-CH_3$ este înlocuit cu un radical α-furanic. Compusul prezent tot în drojdia de bere ca și heteroxantina are o funcție de hormon vegetal stimulând diviziunea celulară.

Este posibil ca acesta să fie un mijloc de luptă al drojdiei, interesată în procesele proliferative celulare. Ar fi de remarcat în cazul chinetinei că aceasta ar putea fi considerată o kripto-1-detoxi-N-pentoză, dacă nucleul furanic ar suferi conversia hidrolitică prin care molecula ar deveni un derivat N-ribitolic.

În orice caz procesele N-metilante de tip catenar par a avea funcția de a oferi compușilor proprietăți fiziologice speciale întemeiate pe posibilități foarte specifice de intervenție în diferite mecanisme celulare.

În privința proceselor N-metilante nucleare ceea ce apare, până în prezent, ca suficient de clar este faptul că ele au loc în special în cadrul catabolismului oxidativ al purinelor dar nu trebuie omis nici faptul că produșii de oxidare ai structurilor purinice sunt în același timp și intermediari foarte utili ai sintezei bazelor purinice.

În acest sens plasarea acestor compuși între limitele catabolismului purinic ar trebui practicată cu o anumită precauție, chiar dacă existența unor compuși ca toxaflavina incită la o asemenea poziție.

În fine, prezența compușilor (VII)-cofeina și (VIII)-teobromina, alături de compusul (III)-heteroxantina sunt foarte importante pentru demonstrarea posibilității de existență a izomerilor purinici cu structuri imidazolice indirecte.

Pentru cei trei compuși gruparea metilică din poziția heteroxantinică este dublu interactivă anti purinic, o dată prin procesul imersiei izomere și altă dată prin definitivarea sa pe calea procesului metilant.

În ceea ce privește compușii (VII) și (VIII) acestei interdicții metilante i se adaugă și o a doua interdicție (tot metilantă) prin care este exclusă formarea unei structuri nucleotidice de tip pirimidinic. Să remarcăm faptul că în compusul (IX) există interdicții metilante directe împotriva ambelor tipuri de glicozilări (purinică și pirimidinică) marcate prin cele două asteriscuri. Totuși un derivat xantinic dimetilat, în aceste poziții nu se cunoaște. Cu alte cuvinte procesul metilant se dovedește în structurile purinice, a fi un interdictor mult mai sever pentru manifestarea legăturilor aminoglicozidice specific pirimidice.

Metilările antipurinice sunt de obicei indirecte și ele decurg prin blocarea compușilor sub forma unor structuri pirimidin-imidazolice indirecte. Este totuși destul de greu de spus care este sensul acestor metilări la acești compuși purinici de oxidare. Apariția în seria cofeină-teobromină-teofilină a

proprietăților diuretice este departe de a constitui o explicație a fenomenului, proprietatea compusului trebuind raportată de fapt la biosistemul producător. Problema este cu atât mai serioasă cu cât introducerea unei grupe metil nu este chiar un proces care să decurgă fără consum de energie și să nu facă necesară mobilizarea unui anumit travaliu informațional.

În acest sens și fără să dorim să realizăm o discuție completă a problemei, reamintim că la desfășurarea proceselor metilante participă ca substraturi-molecule dintre cele mai interesante.

Dacă în privința derivaților acidului folic am făcut deja o scurtă discuție [2] care, evident, nu epuizează problema, credem că nu ar fi lipsit de interes dacă am considera și un al doilea cofactor cu o structură dintre cele mai interesante. Este vorba despre vitamina B_{12} cunoscută pentru transferurile sale de grupe $-CH_3$. Ceea ce este foarte interesant, dacă o vom compara cu derivații acidului folic este faptul că în timp ce acidul folic (sub forma derivaților săi) este un substrat care manevrează nu atât grupe $-CH_3$ cât mai exact fragmente C_1 (dar numai până la limita oxidării totale, adică CO_2), vitamina B_{12} este în privința fragmentelor C_1 un vector strict specific grupei $-CH_3$.

Ca o culme a paradoxului vitamina B_{12} este ea însăși o moleculă a cărei structură apare neîndoielnic drept produsul de reacție al multor procese metilante [3]. Ceva mai mult nucleul cobirinic, chelatorul cobaltului este suficient de înrudit cu cel porfirinic, chelatorul hemoglobinic al fierului (Fe, Co, Ni) și care este unul din transportorii bine cunoscuți ai unui alt fragment C_1, adică CO_2 (sub forma hemoglobinei). Examinarea structurii vitaminei B_{12} ne mai obligă la încă o observație: prezența unei structuri nucleotidice adenozinice plasează acest compus în poziția de produs de reacție al unei sinteze care manifestă legături certe cu metabolismul acizilor nucleici.

Cele două structuri macrociclice constituie, fiecare câte un drum al evoluției biochimice (și, desigur, ambele provin dintr-unul singur care la un moment dat s-a ramificat). Avem convingerea că simpla comparație a celor două coenzime este de natură să creeze o imagine suficient de specifică a importanței acestor procese metilante.

În mod clar cele două coenzime constituie două puncte de vedere din care biosistemele privesc procesul metilant. Avem convingerea că este vorba de priviri care pornesc din două momente diferite ale procesului evolutiv. În ceea ce privește structura celor două coenzime facem observația că în timp ce acidul folic (dihidric sau tetrahidro folic) face apel la aminoacidul neproteic aromatic, binecunoscut deja datorită episodului sulfamidelor, care este acidul *p*-amino-benzoic, vitamina B_{12} manifestă o structură care este nu numai plurimetilică dar și pluriamidică.

Iată cum cele două coenzime chiar dacă acționează de multe ori în cadrul metabolismului de bază binar (C,H) sau ternar (C,H,O) fac prin structura proprie, un recurs destul de explicit la metabolismul amino-acidic.

În ceea ce privește acidul folic, dacă ne vom referi strict la structura sa pteridinică vom observa că are în nucleul pirimidinic o substituție tipic guanidinică, astfel încât vom putea spune că de fapt sistemul *bi*-heterociclic (pteridinic) este în această situație unul homo-guanidinic (format prin inserția (teoretică) între cei doi atomi de azot imidazolici a încă unei grupe CH, adică a încă unei unități C_1.

Este chiar și pe departe (dar nu foarte departe totuși) o trimitere destul de evidentă la metabolismul bazelor nucleice.

Așa cum am putut constata din cele de mai sus structurile purinice formează prin metilare derivați dintre cei mai puțin obișnuiți, originea acestui fapt o constituie în mod evident posibilitatea de izomerie a acestor structuri. Am putea spune (și de fapt o și susținem) că acest fapt este expresia existenței unui potențial informațional intrinsec deosebit de ridicat al acestor compuși.

Desigur examinarea fiecărui compus în parte ar fi de natură să demonstreze valabilitatea acestei concluzii. Pentru a nu complica foarte mult lucrurile în figura 2 am făcut prezentarea cazului xantinei (aleasă din rațiuni metabolice ușor de înțeles) considerând posibilitățile de izomerizare derivate din prezența atomilor de oxigen în mod separat astfel încât să marcăm și pe această cale un fenomen natural care ține de procesele metilante: grupele -OH ale structurilor purinice nu fac obiectul proceselor metilante.

Examinarea structurilor compușilor purinici din figura 1 este de natură să clarifice relația dintre structurile acestor compuși (în cazul de față xantina) și procesele N-metilante o dată în paralel cu procesul enolizării grupelor $>CO$, altă dată independent de acesta.

Astfel considerând compusul (de fapt izomerul) (A) constatăm că acesta are o structură pe care o numim enolpiridinică datorită enolizării unei singure grupe $>CO$ din nucleul pirimidinic și al menținerii posibilității formării unei legături aminoglicozidice la nivelul nucleului pirimidinic.

Un asemenea izomer prezintă înrudiri structurale cu teofilina care poate adopta această structură prin migrarea atomului de hidrogen al grupei NH imidazolice la atomul de oxigen.

Privind lucrurile din punctul de vedere al formării legăturii N-glicozidice specifice structurilor nucleozidice, izomerul (A) prezintă o structură pro-pirimidinică și în același timp anti-purinică.

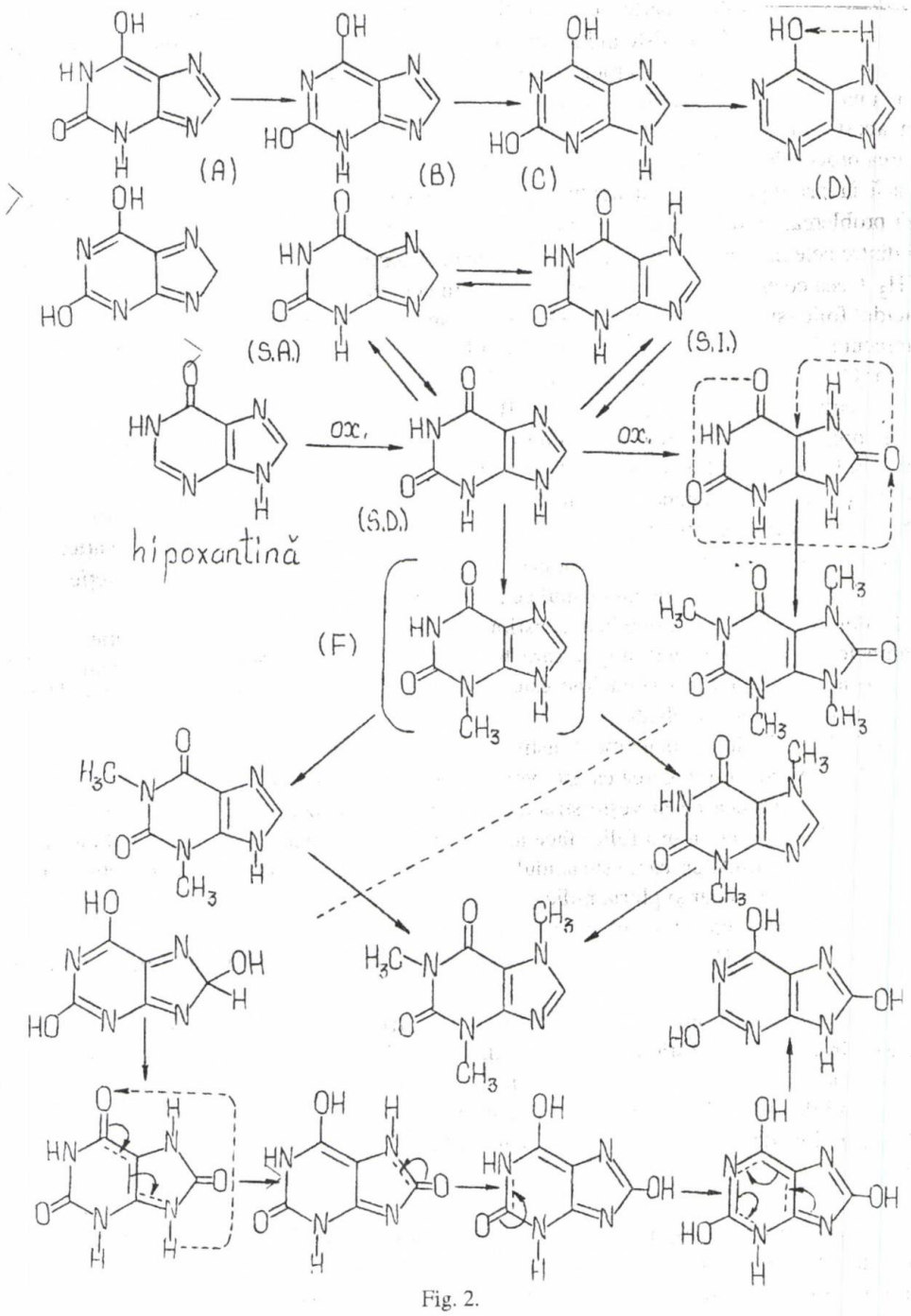


Fig. 2.

Structura izomerului (B) este una *di* enol-pirimidinică și este din punctul de vedere al posibilităților de formare a legăturilor aminoglicozidice de tip nucleozidic una de tip antipurinic și pro-pirimidinic. O asemenea structură ar putea fi comună și compusului metilat (F) pe care îl presupunem ca precursor comun al teobrominei și teofilinei.

Structura izomerului (C) este ca și a celui (B) una *di*-enol-purinică.

Din punct de vedere al formării structurilor nucleozidice prin legături aminoglucidice structura acestui izomer este una anti-pirimidincă și totodată pro-purinică. Ca și izomerul (B) și izomerul (C) permite un singur proces N-metilant, numai că în timp ce la izomerul (B) procesul se putea produce în poziția pirimidin-nucleozidică, la izomerul (C) procesul se poate produce doar în poziția purin-nucleotidică.

În privința izomerului (D), care are o structură *di*-enolpirimidinică, observăm că este și el capabil de a suporta un singur proces N-metilant însă nu în poziția purin sau pirimidin-nucleozidică. O asemenea metilare ar condamna cele două poziții la pierderea capacității de legare amino-glicozidică de tip nucleotidic. Evident poziția pirimin-nucleotidică rămâne ceva mai mobilă.

Izomerul este remarcabil prin posibilitatea stabilirii unei L_H între atomul de H al grupei NH și atomul de oxigen al grupei -OH.

Este destul de probabil ca această L_H să aibă un rol stabilizant pentru această structură, ai cărei derivați naturali pot fi considerați teobromina și cofeina.

În ceea ce privește izomerul (E) a cărui structuri *di*-enol-pirimidinică este vizibilă și care poate fi considerat ca având drept derivat natural toxaflavina, acesta are totuși o structură nulă din punctul de vedere al posibilității de a forma structuri nucleozidice prin realizarea legăturilor aminoglicozidice.

Interdicția anti-purinică este totală.

Formarea N-metilantă a toxaflavinei, a compusului (F) sau chiar a teofilinei sunt posibile numai prin cetonizarea grupelor -OH.

Subliniem încă o dată faptul că în timp ce grupele NH nucleare fac obiectul a variate procese metilante, grupele >C=O nuclear nu fac obiectul proceselor metilante care să le fixeze ireversibil în cadrul unor structuri enolice. De altfel, asemenea procese *oxi*-metilante ar exclude în mod ferm posibilitatea producerii metilărilor la azot.

Dacă vom considera însă cazurile de izomerism ale xantinei, în care nu intervin procesele de enolizare ale grupelor >CO pirimidinice, vom constata existența a trei structuri mai importante (și în același timp și mai probabile) care apar prin fenomenul izomerismului imidazolic (evident nu considerăm cazul celor două structuri în care "potcoava imidazolică", adică sistemul legăturilor duble, nu privește cu deschiderea spre sistemul pirimidinic).

Pentru izomerul (SA), (adică structură aloxanică), potcoava imidazolică este cu spatele la ciclul pirimidinic (de care și este legată pe linia comună a celor două cicluri).

Pentru izomerul (SD), (adică structură directă), "potcoava imidazolică" privește în josul foii, în sensul direct al formării structurii purin-nucleozidice. Pentru izomerul (SI) (adică structură indirectă) "potcoava imidazolică" privește în susul foii, în sensul invers față de cel al formării structurii purin-nucleozidice.

Izomerul (SA) are o structură pro-pirimidinică și una anti-purinică absolută, procesul N-metilant-fiind posibil numai în nucleul pirimidinic și fiind exclus în totalitate în cel imidazolic (adică în structura purinică).

În structura izomerului (SD) sunt posibile procese N-metilante în ambele cicluri, structura fiind pro-purinică și pro-pirimidinică.

În structura izomerului (SI) care este pro-pirimidinică și antipurinică, procesele metilante sunt posibile în ambele nuclee numai că în timp ce în nucleul pirimidinic ele pot avea loc și în poziția nucleozidică, în nucleul imidazolic procesul N-metilant nu poate avea loc decât în poziția ne- sau anti - purinică. Blocarea N-metilantă a grupei >NH imidazolice elimină odată cu posibilitatea trecerii la structura (SD) și posibilitatea formării unei structuri purin-nucleozidice. În ordinea creșterii caracterului lor interdictiv anti-purinic cele trei structuri xantinice ar fi (SA) > (SI) > (SD).

În figura 1 este prezentată o cale a oxidării purinice.

Primul termen, hipoxantina este de fapt produsul hidrolizei adeninei, procesul oxidativ decurgând între hipoxantina și xantina și între xantină și acidul uric.

Este remarcabil faptul că procesele N-metilante sunt condiționate de procesele oxidative și de formare consecutivă a grupelor -OH (care prin izomerizare devin >C=O). Dacă vom considera succesiunea apariției celor trei grupe CO de la hipoxantină până la acidul uric vom putea observa și descrie existența unui sens fizic al oxidării, așa cum am observat cu alt prilej și existența unui sens fizic al aromatizării [4].

În cazul de față acest sens, invers celui al acelor de ceasornic a fost figurat printr-o săgeată punctată de formă rotundă. Dacă se va considera și oxidarea legăturii duble comune celor două cicluri se va avea în vedere și cea de a doua săgeată punctată în continuarea primeia.

Subliniem faptul că ansamblul celor două săgeți punctate curbe nu închide un cerc ci realizează o structură spiralică.

În fine, trecând la problema derivaților N-metilați ai xantinei vom face observația că până în prezent sunt bine cunoscuți derivații metilați la atomii de azot neglicozidici (adică răspunzători de formarea structurilor piridin- sau purin- nucleotidice). Am numit în acest fel taxoflavina (în care metilarea are loc la atomul de N de la care începe ruperea structurii purinice și la care se încheie sinteza structurii purinice) și heteroxantina în care metilarea este interdictivă formării structurii purin-nucleozidice).

Cu toate acestea presupunem existența derivatului monometilat (F) care ar putea fi precursorul comun al teofilinei și teobrominei. Alternativa ca teobromina să provină din metilarea heteroxantinei iar teofilina să provină din metilarea toxoflavinei pare destul de improbabilă dacă ținem seama că acești doi prezumtivi precursori nu se găsesc în frunzele de ceai ca eventualii lor produși de reacție (teobromina și

teofilina) și ca însăși xantina (din care cei doi compuși ar trebui să se formeze prin metilare).

Existența teofilinei și teobrominei în frunzele de ceai ne sugerează faptul că acest biosistem vegetal admite echivalența celor doi atomi de azot ai nucleului imidazolic deoarece prin procesul N-metilant o dată fixează o structură de tip (SI) adică în cazul teobrominei, iar altădată permite existența structurii de tipul (SD) așa cum este cazul teofilinei.

În ceea ce privește însă celălalt biosistem vegetal (cacao) acesta manifestă prin sinteza teobromină —> cofeină, o foarte clară opțiune în favoarea unei structuri de tipul (SI). Aceste fapte țin de domeniul biochimiei toxonomice și cu mare posibilitate are implicații și în privința evoluției procesului N-metilant la nivelul fitosistemelor fotosintetizate. Reținem, ca deosebit de important faptul că pentru molecula xantinei procesele N-metilante își ating limita lor superioară în cazul sintezei cofeinei și că, până în prezent, încă nu cunoaștem o izo-cofeină în a cărei moleculă metilul imidazolic să ocupe poziție la celălalt atom de azot al acestui heterociclu (imidazolic adică).

În mod egal, însă, reținem ca foarte importantă existența tot în frunzele de ceai (alături de xantină, teobromină, teofilină și cofeină) a derivatului N-tetrametilat al acidului uric.

Și în această situație ca și în cazul xantinei se atinge limita superioară a proceselor N-metilante posibile în cadrul acestei structuri (adică a acidului uric).

Acest fapt, pe care noi îl numim regula metilării maxime, ne pare ca fiind consecința apartenenței ferme a derivaților oxidați ai purinei la metabolismul acizilor nucleici.

Dar acest fapt existent al metilării totale la azot în molecula acidului uric nu este posibil decât în condițiile în care grupele >C=O nu suportă procesul enolizării.

În condițiile enolizării totale este posibilă metilarea numai a unuia dintre atomii de azot (purinic sau pirimidinic).

În condițiile structurii aloxanice însă nici unul dintre atomii de azot nu mai poate fi enolizat.

M. Zamfir

Bibliografie

1.LEHNINGER, A.L., Biochimie, Ed. Tehnică București, II,1992, p. 314

2. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 9, 1997, p. 838

3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **43**, nr. 5-6, 1992, p. 305

4. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **43**, nr. 3-4, 1992, p. 175

Documentare

MATERIALE PLASTICE

Studiul funcţionalizării polietilenei de densitate înaltă cu maleat de dietil prin proiecte experimentale. În conformitate cu metodele statistice Box-Wilson s-au proiectat mai multe reacţii de funcţionalizare pentru polietilena de densitate înaltă (HDPE) în soluţie, utilizând maleatul de dietil (DEM) ca monomer funcţional şi un biperoxid organic ca iniţiator. S-a constatat că procesul de grefare în soluţie depinde semnificativ de două variabile: timpul şi concentraţia iniţiatorului. Totuşi, numai timpul determină nivelul funcţionalizării la timpi de reacţie scurţi, ca şi creşterea în această variabilă unde are loc un increment în grefarea până la o valoare limită de 20-30 min, de la care mărirea timpului nu modifică cantitatea de DEM introdusă în polietilenă.

GOMEZ FATOU, J.M. şi ROJAS de GASCUÉ B., Revista de Plásticos Modernos, nr. 503, 1998, p. 473

C.C.-A.

POLIMERI

Carbonaţi ciclici şi spiro-ortocarbonaţi - prospectarea monomerilor în chimia polimerilor. Se prezintă sinteza şi aplicaţiile carbonaţilor ciclici şi spiro-ortotiocarbonaţilor cu referinţe speciale la efectul mărimii ciclului exercitat de un tip de carbonat în mecanismul polimerizării şi copolimerizării care are loc cu monomeri heterociclici diferiţi precum şi perspectivele utilizării acestora. Policarbonaţii alifatici sunt utilizaţi ca ingredienţi polioli pentru segmentele de poliuretani pentru a se obţine elastomeri de uretani rezistenţi la hidroliză ca şi oxidanţi rezistenţi şi biocompatibili pentru instrumente medicale. Unii copolicarbonaţi alifatici, de exemplu, cu (R)-β-butirolactonă sunt biodegradabili; policarbonaţii şi copolimerii conţinând blocuri de policarbonat sunt răspunzători de depolimerizarea ciclurilor închise care astfel face posibilă reciclarea termodinamică. Modificarea răşinilor epoxidice cu carbonaţi ciclici - oligomeri terminali, necesită poliamine şi acizi Lewis (în special BF_3-OEt_2) ca agenţi de protejare, şi conduc la compoziţii cu rezistenţă sporită la impact.

ROKICKI, G. şi KOWALCZYK, T., Polimery, **43**, nr. 7-8, 1998, p. 407

C.C.-A

PROTECŢIA MEDIULUI

Un concept pentru utilizarea reducerii electrochimice a ionilor nitrat din apele reziduale din industria amoniacului. S-a acordat o atenţie deosebită posibilităţii purificării apelor reziduale în instalaţii de purificare biologică a nămolului activat. Pe baza datelor din literatură, s-a sugerat un proces de reducere electrochimică a NO_3^-, de prepurificare a apelor reziduale cu conţinut ridicat de ioni NO_3^-. Se discută conceptul propus prin verificarea concentraţiei apelor reziduale pe baza datelor de laborator. S-a dedus că procesul de reducere a NO_3^- pe catod decurge cu o eficienţă mare şi este legat de un proces chimic pentru descompunerea intermediarului NH_4NO_3, care permite scăderea concentraţiei ionului NO_3^- la un nivel care înrăutăţeşte performanţa instalaţiei de tratare biologică, utilizată ca treaptă finală pentru purificarea apelor reziduale.

KRYSTEK, A. şi DYLEWSKI, R., Chemik, **51**, nr. 6, 1998, p. 251

C.C.-A.

Purificarea gazelor de coş din combustie conţinând dioxid de sulf - investigaţii de laborator. S-a testat reactivitatea compuşilor metalici selectaţi (Al_2O_3, TiO, Ti_2O_3, TiO_2, ZnO, MnO, MnO_2, Fe_2O_3, ZrO_2, La_2O_3, $MgCO_3$, $Ca(OH)_2$, CuO şi $KMnO_4$) în prezenţa SO_2 la diverse temperaturi de desulfurizare (150, 300 şi 450°C). Dintre toţi compuşii de metale testaţi cei mai buni pentru separarea SO_2 din gaze au fost hidroxidul de calciu, oxidul de Cu (II) şi permanganatul de potasiu (VII) calcinat. Numai oxidul de Cu (II) se poate regenera termic. Ceilalţi se descompun la temperaturi mari.

WIECKOWSKA, J., MARTINIUK, H. şi LIPMAN, J., Przemyst Chemiczny, **77**, nr. 6, 1998, p. 224

C.C.-A

MEMBRANE

Calix [4] arene - oligosiloxan modificat ca suport neutru cvasi imobilizat pentru membrana din cauciuc siliconic a ionului selectiv de sodiu. S-a sintetizat un oligo (dimetilsiloxan) suportul jumătății calix [4] arenei ionofore, ca parte a catenei dintr-un suport neutru pentru membrane cu durabilitate mare a electrozilor ion-selectivi prin reacția tetraalilesterului calix [4] arenei cu un oligo (metilsiloxan). Acest "mijloc" cu greutate moleculară de ionofor de calix [4] arene a eliminat neajunsurile membranelor pe bază de cauciuc siliconic ale calixarenelor modificate chimic, ale impedanței mari cât și ale unui răspuns lent al electrodului.

KIMURA, K., TSUJIMURA, Y., YOKOYAMA, M. și MAEDA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **71**, 1998, p. 657

C.C.-A.

ȘTIINȚA MATERIALELOR

Noi materiale - posibilitățile chimiei de sinteză moderne. Ca și în trecut materialele de construcție vor exercita o mare influență asupra dezvoltării culturii în toate continentele. Aceasta înseamnă că cercetarea privind știința materialelor va duce la o mare interdisciplinaritate, cu prioritate în țările unde există condiții științifice și tehnologice avansate. În particular, în cazul acestui domeniu de dezvoltare, știinta va ieși din compartimentarea sa clasică deoarece progresele în viitor vor necesita o legătură strânsă între chimie, fizică și biologie, de la care se așteaptă o inginerie creativă. Este mult mai important să se combine științele naturii cu ingineria care să ducă la o arhitectură inovativă a noilor materiale.

HERRMANN, A.W., Chemie Ingenieur Technik, **70**, 1998, p. 361

C.C.-A.

COMPUȘI METALORGANICI

Dibenzotetraaza [14] anulene:liganzi versatili, ligand pentru tranziție și chimia principalului grup de metale. Articolul prezintă o trecere în revistă a chimiei complecșilor metalici a liganzilor dibenzotetraaza [14] anulene și, mai ales, a descoperirilor recente. Tetraazamacrociclurile sunt înrudite cu porfirinele dar au o cavitație "vacantă" de coordinație NA și tipic, au o formă de șa, non-planară. Similaritatea dibenzotetraaza [14] amilenelor cu porfirinele înseamnă că aceste macrocicluri sintetice au o revelanță bioanorganică, în timp ce caracteristicile lor individuale le fac liganzi interesanți. În chimia metalelor de tranziție, de exemplu, dibenzotetraaza [14] anulenele s-au studiat ca alternative potențiale prezente în setul de liganzi bis (η-ciclopentadienul), în timp ce derivații metalelor de tranziție au putut mima unele sisteme biologice și au acționat ca precursori în filmele active polimerice. Dibenzotetraaza [14] anulenele au permis cercetarea în structura și reactivitatea principalului grup organometalic și compuși de coordinație, incluzând stabilizarea de noi legături multiple de metal - calcogenide.

MOUNTFORD, P., Chemical Society Reviews, **27**, 1998, p. 105

C.C.-A

CELE 12 NUMERE ALE REVISTEI DE CHIMIE PE ANUL 1998 SUNT EDITATE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ȘI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 100, fax: 222 91 65
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevna, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344
Cititorii din străinătate se pot abona prin S.C. RODIPET SA. - P.O. BOX 3357,
fax. 0040-1-222.64.07 sau 222.64.39, telex. 11995 - Piața Presei Libere nr. 1, sect. 1, București România

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

RĂȘINI SINTETICE - LACURI - VOPSELE
ÎNTĂRITORI - CERNELURI POLIGRAFICE - DILUANȚI

POLICOLOR s.a.

Universul Culorilor

Vă oferă

RĂȘINI SINTETICE:
- ALCHIDICE
- POLIESTERICE
- ACRILICE
- EPOXIDICE

PRODUSE DE ACOPERIRE PENTRU:
- INDUSTRIA LEMNULUI
- INDUSTRIA NAVALĂ
- INDUSTRIA CHIMICĂ
- CONSTRUCȚII CIVILE ȘI INDUSTRIALE
- ELECTROTEHNICĂ ȘI APARATURĂ ELECTROCASNICĂ
- AMBALAJE METALICE
- REPARAȚII AUTO
- INDUSTRIA DE AUTOVEHICULE
- REPARAȚII CASNICE

CERNELURI POLIGRAFICE:
- PENTRU TOATĂ GAMA DE SUPORTURI
- PENTRU TOATE PRODUSELE ȘI UTILAJELE DE IMPRIMARE

CONSULTANȚĂ TEHNICĂ GRATUITĂ
DETALII SUPLIMENTARE LA:
TEL: (01) - 6305730 SAU
TEL: (01) - 6305730/1193; 1396; 1397

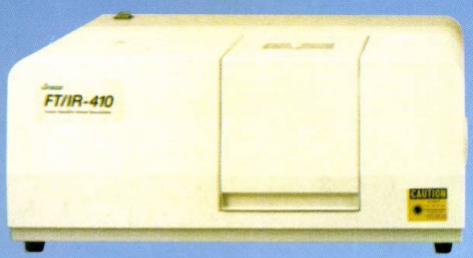
S.C. POLICOLOR S.A. - ROMÂNIA - BUCUREȘTI - SECTOR 3
BD. THEODOR PALLADY NR. 51 - TEL: 01 - 6305730; FAX: 01 - 3212272/3248328

CERTIFICAT SRAC NR. 25/1997 PENTRU SISTEM ASIGURAREA CALITĂȚII
CONFORM SR-EN-ISO 9001:1995

JASCO® JApan Sectroscopic COmpany

Noile spectrofotometre infraroşu

Seria FT-IR 400 şi 600
FT-NIR
FT-RAMAN
MICRO-FT-IR

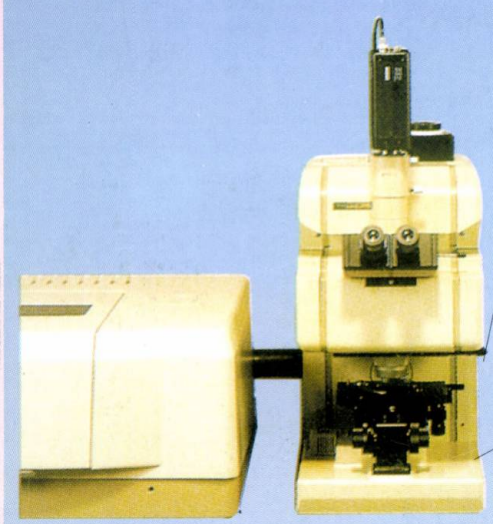


JASCO FTIR 430

- ❖ domeniu spectral: 7800–400 cm^{-1} (opţional 4600–220 cm^{-1})
- ❖ rezoluţie maximă: 0.5 cm^{-1}
- ❖ o nouă sursă de lumină patentată cu temperatură ridicată
- ❖ detector standard DTGS opţional MCT
- ❖ nou pachet software de control şi achiziţie date sub Windows '95

JASCO FTIR 620

- ❖ domeniu spectral: 7800-350 cm^{-1} (opţional 15000-50 cm^{-1})
- ❖ rezoluţie maximă: 0.25 cm^{-1}
- ❖ detector standard DLATGS, opţional MCT, InSb



Opţiuni:

- ❖ conectare la microscop
- ❖ conectare FT-Raman
- ❖ interferometru vacuumabil

Noi preţuri, mai atractive

Producător:
JASCO International Ltd.
Sennin-cho 2-home, Hachioji,
Tokyo, 193, Japan

Reprezentant:
ABL&E Jasco Romania
Fîntînele 30, Cluj-Napoca
Tel./Fax: 064-187426 • E-Mail: ablerom@re.ro

CRIMINFORM DATA S.A.

Octombrie 1998, vol. 49
Chem. Abs.
RCBUAU 49 (10)-1998
ISSN 0034 - 7752

E 1446. FF
8 000000 684172

REVISTA DE CHIMIE

'98
10

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING - MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

OLTCHIM
ROMANIA

vă oferă:

PRODUSE CHIMICE:

policlorurã de vinil (suspensie şi granule);
oxoalcooli (octanol,n-butanol iso-butanol);
solvenţi cloruraţi (percloretilenã, tetraclorurã de carbon, clorurã de etil, metil cloroform);
hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi);
apã oxigenatã ;
polieteri, polioli;
produse fitosanitare pentru agriculturã (insecticide,fungicide, erbicide şi acaricide);
produse pentru tratarea seminţelor;
ambalaje COEx pentru pesticide (0,5; 1; 5 litri).

MATERIALE DE CONSTRUCŢII:

RAMPLAST 2000 - profile pentru ferestre şi uşi din PVC
OLTPAN - panouri tip sandwich (foaie de tablã + poliuretan)
PANPLAST - panouri din PVC

TÜV CERT
ISO 9001
12 100 8304

OLTCHIM S.A.
Str.Uzinei nr.1; Rm.Valcea; 1000; ROMANIA
Tel: 050 /736101...5; Fax: 050 /735030; Telex: 48271; 48272

REVISTA APARE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

octombrie 1998
vol. 49, pag. 661-740
Chem.Abs.:
RCBUAU 49 (10) 661-740 (1998)
ISSN 0034-7752

10

COLEGIUL DE REDACŢIE :
PETRU FILIP (preşedinte); MIHAI FLORESCU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN; FLORIN T. BADEA; GEORGE BAIULESCU; OLIMPIU BLEJAN; PETER GLÜCK; IONEL HAIDUC; SILVIU ISTRĂTESCU; VALERIU V. JINESCU; GHEORGHIŢA JINESCU; DUMITRU MARGHITA; NELIA MIHĂILĂ; IOAN OPRIŞ; MARIUS PECULEA; NICOLAE POPOVICI; IOAN PREJMEREANU; CONSTANTIN ROIBU; WALTER SCHMIDT; SEVER ŞERBAN; FELICIA TURCU; RODICA VÎLCU; IOAN ZGÂIA

IOSIF TRIPŞA

CARMEN IOAN (redactor şef); AMELIA CONSTANTINESCU (corector);
MONICA BĂLUŢĂ (tehnoredactare computerizată)

I. BÂLDEA şi C. CĂLIN	665-672	Determinarea unor ioni metalici prin metode cinetice pe baza unui sistem redox de tip LANDOLT
I. SANDU, ILEANA POPESCU-CIOCÎRLIE, I. GRUIA, O. CALANCIA , GINA LIMIŞCĂ şi I.G. SANDU	673-681	Obţinerea şi caracterizarea materialelor oxidice pentru varistori ceramici. I. Aspecte generale privind obţinerea, structura şi caracteristicile varistorilor ceramici
I. CREŢESCU şi M. MACOVEANU	682-693	Optimizarea performanţelor analitice la utilizarea unui detector polarografic pentru determinarea N,N-dimetil-*p*-fenilendiaminei
C. LUCA şi IRINA CRINA ANCA SANDU	694-699	Cercetări privind influenţa solvenţilor utilizaţi în procesele de conservare activă asupra suporturilor picturilor vechi cu straturi de preparaţie. II. Deplasarea echilibrului hidric al suporturilor vechi din lemn moale
Gh. SMENESCU	700-707	Consideraţii privind unele aspecte privind clasificarea legăturilor chimice
C. MIHAILCIUC	708-712	Tensiunea electrică a ITIES în circuit deschis, tratate ca "potenţial mixt". II. Transferul simultan afectat de difuziune a doi ioni prin ITIES. Expresiile pentru g^{m}_{ITIES} şi i^{m} în constante dependente de potenţial
IOANA PÂRVAN, MARIA RĂDULESCU, DUMITRA LUCAN şi T. VIŞAN	713-719	Influenţa unor anioni şi a oxigenului dizolvaţi în mediu asupra oxidării şi hidrurării aliajelor zircaloy-4 şi Zr-2,5% Nb
SCURTĂ COMUNICARE C. MĂRUŢOIU, I. GOGOAŞĂ, FLORENŢA DOGAR şi RODICA CONSTANTINESCU	720-722	Separarea unor cationi toxici prin cromatografia pe strat subţire
A.F. DĂNEŢ, MIHAELA CHEREGI şi DANIELA HILIUŢĂ	723-728	Sistem de analiză în flux continuu pentru determinarea mercurului din efluenţi industriali
S. DRĂGAN, R. MIŞCA şi A. OZUNU	729-732	Aspecte privind oxidarea în soluţie a ionilor Fe^{2+} cu aer în prezenţa unor agenţi tensioactivi
M. ZAMFIR	733-737	Biotehnologie Procese metilante. XV

Anunţuri 739 ♦ Cronică 722, 738 ♦ Documentare 740 ♦ Reclamă 707

CONTENTS

I. BÂLDEA, C. CĂLIN
Determination of Some Metallic Ions by Kinetic Methods, Based on a LANDOLT Type Redox System 665

I. SANDU, ILEANA POPESCU-CIOCÎRLIE, I. GRUIA, O. CALANCIA , GINA LIMIȘCĂ , I.G. SANDU 673
Production and Characterization of Oxide Enriched Materials for Ceramic Varistors. I. General Aspects regarding the Production, Structure and Characteristics of the Ceramic Varistors

I. CREȚESCU, M. MACOVEANU
Analytical Performances Optimisation on the Utilization of a Polarographic Detector for the N,N-Dimethyl-p-Phenylendiamine Determination 682

C. LUCA, IRINA CRINA ANCA SANDU
Research on the Influence of the Solvents Used in the Active Preservation Processes upon Old Painting Supports with Preparation Layers. II. Water Balance Shifting in Old, Soft Wood Supports 694

Gh. SMENESCU
Some Considerations on Aspects regarding the Chemical Bonds Classification 700

C. MIHAILCIUC
ITIES Electric Voltage in Open Circuit, Treated as "Mixed Potential". II. ITIES simultaneous Transfer of Two Ions, Affected by Diffusion. The g_m^{ITIES} and i^m Expressions in Constants Depending upon the Potential 708

IOANA PÂRVAN, MARIA RĂDULESCU, DUMITRA LUCAN, T. VIȘAN
The Influence Some Anions and the Oxygen Dissolved in the Medium Have upon Zircaloy-4 and Zr-2,5% Nb Alloys Oxidation and Hydration 713

SCURTĂ COMUNICARE
C. MĂR UȚOIU, I. GOGOAȘĂ, FLORENȚA DOGAR, RODICA CONSTANTINESCU 720
Short Communications
Separation of Some Toxical Cations by Thin Layer Chromatography

A.F. DĂNEȚ, MIHAELA CHEREGI, DANIELA HILIUȚĂ
Cntinuous Flow Analysis Systems for Mercury Determinations in Industrial Effluents 723

S. DRĂGAN, R. MIȘCA, A. OZUNU
Some Aspects regarding the Fe^{2+} Ions Solution Oxidation with Air, in the Presence of Some Surfactants 729

M. ZAMFIR
Biotehnology. Methylating Processes. XV 733

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

I. BÂLDEA, C. CĂLIN
La détermination des ions métalliques par des méthodes cinétiques conformement à un système redox de type LANDOLT 665

I. SANDU, ILEANA POPESCU-CIOCÎRLIE, I. GRUIA, O. CALANCIA , GINA LIMIȘCĂ , I.G. SANDU 673
L'obtention et la caractérisation des materiaux oxydiques pour des varistores céramiques. I. Des aspects generales concernant l'obtention, la structure et les caracteristiques des varistores céramiques

I. CREȚESCU, M. MACOVEANU
L'optimisation des performances analytiques à l'utilisation d'un détector polarographique pour la détermination de N,N-dimethyl-p-fenilendiamine 682

C. LUCA, IRINA CRINA ANCA SANDU
Des recherches concernant l'influence des solvants utilisés dans les processus de conservation active sur les supports des paintures anciennes avec des couches de préparation. II. Le déplacement d'équilibre hydrique des supports anciens du bois mou 694

Gh. SMENESCU
Des considerations concernant des aspects en ce qui concerne la clasification des liaisons chimiques 700

C. MIHAILCIUC
La tension électrique de ITIES dans le circuit fermé, traté comme "le potential mixt". II. Le transfert ṣimultané affécté par la diffusion des deux ions par ITIES. Les expressions pour g^{m}_{ITIES} et i^{m} dans les constantes dépendantes de potentiel 708

IOANA PÂRVAN, MARIA RĂDULESCU, DUMITRA LUCAN, T. VIȘAN
L'influence des anions et d'oxygène dissous dans l'ambiance sur l'oxydation et hydruration des alliages zircaloy-4 et Zr-2,5% Nb 713

COURTE INFORMATION
C. MĂR UȚOIU, I. GOGOAȘĂ, FLORENȚA DOGAR, RODICA CONSTANTINESCU 720
La séparation des cations toxiques par chromatographie en couche mince

A.F. DĂNEȚ, MIHAELA CHEREGI, DANIELA HILIUȚĂ
Des systèmes d'analyse en flux continu pour la détermination du mercure dans les effluents industriels 723

S. DRĂGAN, R. MIȘCA, A. OZUNU
Des aspects concernant l'oxydation en solution des ions Fe^{2+} avec d'air en presence des agents tensioactivs 729

M. ZAMFIR
Biotechnologie. Des processus méthylantes. XV 733

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

I. BÂLDEA, C. CĂLIN
Bestimmung von Metallionen durch kinetische Methoden auf Grund eines Redox-Systems der Type LANDOLT 665

I. SANDU, ILEANA POPESCU-CIOCÎRLIE, I. GRUIA, O. CALANCIA , GINA LIMIȘCĂ , I.G. SANDU 673
Gewinnung und Charakterisierung von oxydischen Materialien für keramische Varistoren. I. Allgemeine Aspekte zu Gewinnung, Struktur und Charakteristiken von keramischen Varistoren

I. CREȚESCU, M. MACOVEANU
Optimierung der analytischen Leistungen bei der Verwendung eines polarographischen Detektors zur Bestimmung des N,N-dimethyl-p-phenylendiamins 682

C. LUCA, IRINA CRINA ANCA SANDU
Untersuchungen über den Einfluss der bei den Aktivkonservierungsprozessen verwendeten Lösungsmittel auf die alten Gemäldeträger mit Preparationsschichten. II. Bewegung des wässerigen Gleichgewichts der alten Gemäldeträger aus Weichholz 694

Gh. SMENESCU
Betrachtungen über manche Aspekte zur Einstufung der chemischen Verbindungen 700

C. MIHAILCIUC
Elektrische, als "gemischtes Potential" behandelte Spannung von ITIES im offenen Kreis. II. Gleichzeitiger, diffusionsbehafteter Transfer von zweien Ionen durch ITIES. Die Ausdrücke für g^{m}_{ITIES} und i^{m} in vom Potential abhängigen Konstanten 708

IOANA PÂRVAN, MARIA RĂDULESCU, DUMITRA LUCAN, T. VIȘAN
Einfluss von im Medium gelösten Anionen und Sauerstoff auf die Oxydierung und Wasserstoffverbindung der Legierungen Zircaloy-4 und Zr-2,5% Nb 713

Kurze Mitteilung
C. MĂR UȚOIU, I. GOGOAȘĂ, FLORENȚA DOGAR, RODICA CONSTANTINESCU 720
Separierung von toxischen Kationen durch Chromatographie an dünner Schicht

A.F. DĂNEȚ, MIHAELA CHEREGI, DANIELA HILIUȚĂ
Durchlauf-Analysensystem zur Bestimmung des Quecksilbers aus den industriellen Efluenten 723

S. DRĂGAN, R. MIȘCA, A. OZUNU
Aspekte zur Lösungsoxydierung von Ionen Fe^{2+} mit Sauerstoff in Gegenwart von oberflächenaktiven Mitteln 729

Biotechnologie
Methylierende Prozesse. XV 733

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

IOAN BÂLDEA
CRISTIAN CĂLIN

Determinarea unor ioni metalici prin metode cinetice pe baza unui sistem redox de tip Landolt

C.Z.: 541.13/541.132

A kinetic method is described for determining traces of Mo(VI), Cu(II) and Fe(III) alone or Mo(VI)-Cu(II) and Mo(VI)-Fe(III) in the presence of each other. By using hydrogen peroxide-iodide reaction, which is catalyzed by Mo(VI), Cu(II) and Fe(III), in the presence of thiosulphate or ascorbic acid as scavengers for iodine, to arrange a Landolt-type system, a clock method was used for rate measurements.

Concentration as low as 4.10^{-8} mol/L (about 40 μg/L) of Mo(VI), $7.4 . 10^{-7}$ mol/L (~50 μg/L) of Cu(II) and $1.3 . 10^{-6}$ mol/L (~72 μg/L) of Fe(III) could be detected. Calibration lines, with quite good correlation coefficients, have been obtained by plotting the ratio of catalyzed and uncatalyzed rates as a function of catalyst concentration. Cumulative effects were noticed when two species were present in the mixture. The catalytic effect of Cu(II) and / or Fe(III) has been suppressed by adding EDTA to the solution, when only Mo(VI) has been measured.

Metodele cinetice de analiză sunt mult utilizate, atât pentru determinarea unei singure specii chimice, cât și a mai multora în amestec. Sistemele de reacții catalitice cu interes analitic au avantajul unor limite de detecție foarte mici în comparație cu alte metode, cât și a unor mijloace de urmărire destul de simple în unele cazuri [1,2].

Sistemul de reacții Landolt este compus din procesele [3]:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \qquad \textbf{lent} \qquad (1)$$

$$I_2 + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2I^- + SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad \textbf{f. rapid} \qquad (2)$$

$$IO_3^- + 3SO_3^{2-} \rightarrow I^- + 3SO_4^{2-} \qquad \textbf{f. lent} \qquad (3)$$

în care iodul format în procesul lent (1) este captat pe măsura formării lui în (2), agentul de captare fiind oxidat mult mai lent de către iodat (3). Când agentul de captare se consumă, apare brusc iodul. Orice sistem redox având reacția de captare mai rapidă decât primul proces și oxidarea agentului de captare cu oxidantul lentă, va fi de tip Landolt și cinetica reacției relativ lente se va putea determina printr-o metodă "clock". Urmărirea se poate face prin adaos de indicatori, pe cale potențiometrică sau spectrofotometrică, măsurând durata până când începe acumularea produsului de oxidare în procese de tipul (1). Ca agenți de oxidare se pot utiliza ClO_3^-, BrO_3^-, $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 iar ca agenți de captare se folosesc tiosulfat, arsenit, acid ascorbic, hidrazină, fenoli [4-11]. Reacțiile de oxidare de tipul (1) sunt catalizate de ioni metalici cu valență variabilă, viteza de reacție crescând proporțional cu concentrația de catalizator [12]. Există numeroase procese de tip Landolt, implicând apa oxigenată, ce sunt catalizate de ioni metalici în stări

Prof. dr. BÂLDEA, I. și chim. CĂLIN, C., Universitatea Babeș-Bolyai Cluj, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

superioare de oxidare ca Os(VIII), Mo(VI), V(V), în formă anionică, sau specii ca Mn(II), Fe(III), Co(III), Cu(II) în formă cationică [1,2,13].

Reacția H_2O_2 cu I^-, cu stoichiometria:

$$2I^- + H_2O_2 + H^+ \Rightarrow 2H_2O + I_2 \quad (4)$$

urmează legea cinetică de forma [14]:

$$-\frac{d[I^-]}{dt} = k_1[I^-][H_2O_2] + k_2[H^+][I^-][H_2O_2] \quad (5)$$

sugerând existența a două căi paralele, una directă și alta prin cataliză cu ioni de hidrogen, fie prin intermediul HI, fie $H_3O_2^+$, ambele fiind procese bielectronice:

$$H_2O_2 + I^- \rightarrow H_2O + IO^- \quad (6)$$

$$H_2O_2 + H^+ + I^- \rightarrow H_2O_2 + HOI \quad (7)$$

Urmează o etapă foarte rapidă:

$$HOI + I^- + H^+ \rightarrow I_2 + H_2O \quad (8)$$

Dependența vitezei de concentrația ionilor de hidrogen determină menținerea aciditătii constante (cu amestec tampon, sau în mare exces), ori măsurarea vitezelor inițiale (la grade mici de avansare de câteva procente), când se utilizează acest sistem în scopuri analitice.

Această lucrare își propune aplicarea unor sisteme de reacție de tip Landolt H_2O_2 / iodură/tiosulfat sau acid ascorbic pentru determinarea Mo(VI), Fe(III), Cu(II) și amestecuri ale lor, ce manifestă rol catalitic în procesul redox.

Partea experimentală

Pentru măsurarea vitezei de reacție s-a folosit metoda clock, în prezența amidonului ca indicator de culoare, determinând durata apariției iodului în sistem, în condiții identice.

Soluțiile de bază s-au preparat inițial în apă distilată. Ulterior, constatând lipsa de reproductibilitate a datelor utilizând mai multe surse de apă distilată (din distilator de cupru, de alamă sau de sticlă), soluțiile s-au preparat în apă dublu distilată. Au fost utilizate chimicale de puritate analitică.

Concentrațiile soluțiilor de bază s-au stabilit fie prin cântărire din substanțe stabile, fie prin metode titrimetrice cunoscute, când s-a pornit de la săruri hidratate sau acizi concentrați. Concentrația $Fe(NO_3)_3$ s-a stabilit iodometric. Cea a $Cu(NO_3)_2$ s-a determinat prin titrarea HNO_3 rezultat la trecerea unor probe de 1 mL peste o coloană cu schimbător de ioni în forma H (Vionit CS-3 forma SO_3H). Soluția de apă oxigenată s-a preparat din perhidrol 30%, înaintea fiecărui set de măsurători și s-a titrat cu soluție de permanganat de potasiu 0,1N.

Măsurarea duratei de reacție, pentru atingerea aceluiași grad de avansare, s-a realizat prin citirea timpului cu un cronometru de precizie. Amestecul de reacție, conținând concentrații crescătoare din compușii metalelor determinate, s-a obținut fie într-un vas de reacție cu volum de 300 cm^3, prevăzut cu agitare și cufundat în baia unui termostat WOBSER-U-10, fie într-un vas de 50 cm^3, agitat magnetic și cu pereți dubli prin care circulă apa de la termostat. În aceste vase erau măsurate volumele cerute din soluțiile de bază de KI, H_2SO_4, amidon (0,75-2%), $Na_2S_2O_3$, acid ascorbic și volume cunoscute din soluțiile de catalizatori, completate cu apă distilată / dublu distilată la un volum care să conducă la valori potrivite ale concentrațiilor de la începutul reacției astfel încât să apară diferențe semnificative ale timpului între probele luate în lucru.

Într-un vas, de asemenea termostatat, s-a măsurat separat soluția H_2O_2. După 15 min, când s-a stabilit echilibrul termic, s-au amestecat cele două soluții și s-a pornit cronometrul. Durata amestecării nu depășește 0,8-1 s. Pentru fiecare set de condiții experimentale s-au efectuat câte 3-4 măsurători individuale. Reproductibilitatea duratelor de reacție a fost în limitele ±2%.

Concentrațiile reactanților și aciditatea s-au ales astfel încât, în condițiile vitezei celei mai mari, durata măsurată să fie în jurul a 60 s.

Rezultate și discuții

Determinarea individuală a Mo(VI), Fe(III), Cu(II).

Ionul molibdat are o eficiență catalitică însemnată asupra reacției de oxidare a iodurii cu H_2O_2 în mediu acid, sesizându-se diferențe însemnate chiar la concentrații de 4,5 µg/L. S-a folosit apă distilată.

Tabelul 1 conține măsurătorile efectuate la două concentrații de agent de captare, care în acest caz a fost $S_2O_3^{2-}$.

Tabelul 1

DURATE DE REACȚIE PENTRU CONSUMUL A 9,66 x 10^{-4} ȘI 1,93 x 10^{-3} MOL/L $S_2O_3^{2-}$ LA 20±0,1°C, ÎN APĂ DISTILATĂ $[H_2O_2]$=8,79 x 10^{-3}, $[I^-]$ = 9,66 x 10^{-3}, $[H^+]$ = 1,93 x 10^{-1}

10^7[Mo(VI)] mol/l	μg/l	t(s)			t_0/t
0,0	0,0	150	151	153	1,00
		308	304	311	1,00
0,48	4,60	137	135	137	1,11
0,97	4,51	384	379	382	1,09
0,96	9,21	126	125	125	1,20
0,95	9,11	264	265	267	1,16
1,92	18,40	105	104	105	1,44
1,91	18,32	218	215	220	1,41
2,89	27,40	93	91	92	1,64
2,86	27,70	196	191	192	1,59
3,84	36,50	83	84	84	1,81
3,81	36,80	169	172	171	1,80
4,80	46,00	74	75	75	2,04
4,76	45,70	150	154	151	2,03

Viteza de reacție pentru oxidarea iodurii cu peroxidul de hidrogen este:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} \approx -\frac{\Delta[H_2O_2]}{t} = \frac{[S_2O_3^{2-}]}{2t} \qquad (9)$$

și are o valoare practic constantă căci consumul de H_2O_2 este foarte mic (5,5 și respectiv 11%), H^+ se consumă 5-10%, iar I^- se reface în reacția cu agentul de captare. Raportarea vitezei de reacție în prezența catalizatorului la cea în absența catalizatorului conduce la raportarea inversului duratelor până la apariția coloratiei (consumul agentului de captare) t_0/t, calculate în ultima coloană a tabelului. Aceste mărimi depind de concentrația de Mo(VI) din amestecul de reacție. Reprezentarea acestor rapoarte față de concentrația de Mo(VI) furnizează un mers liniar, prezentat în figura 1.

Coeficientul de corelație este r = 0,9990. Ecuația dreptei de calibrare (concentrația experimentală în mol/L) este:

$$t_0/t = 1{,}0082 + 2{,}142\times10^6[\text{Mo(VI)}] \qquad (10)$$

cu eroarea ordonatei la origine de sub 2% și a pantei de sub 4%.

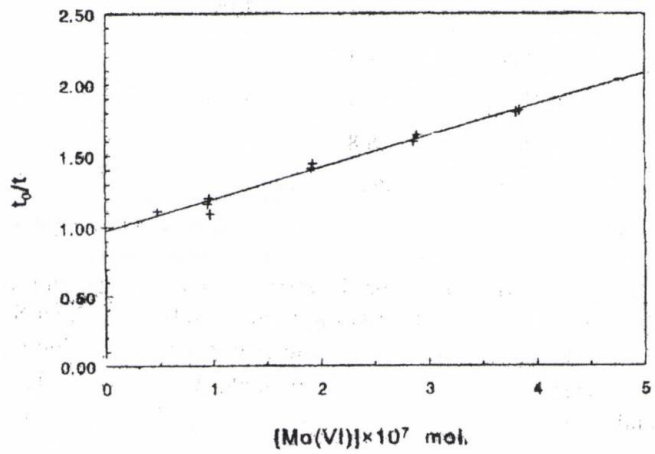


Fig. 1. Dependența liniară a rapoartelor de viteză în funcție de concentrația de Mo(VI) pentru reacția catalizată și necatalizată

Tabelul 2

DURATA DE REACȚIE PENTRU CONSUMUL A 4,83 x 10^{-4} ȘI 9,66 x 10^{-4} MOL/L $C_6H_8O_6$ LA 20°C, ÎN APĂ DISTILATĂ $[H_2O_2]$=8,79 x 10^{-3}, $[I^-]$ = 9,66 x 10^{-3}, $[H^+]$ = 1,93 x 10^{-1}

Fe^{3+}		t(s)			t_0/t
10^5 (mol/l)	mg/l				
0,0	0,0	167	165	170	1,00
0,0	0,0	332	326	325	1,00
1,49	0,833	151	152	152	1,09
1,47	0,822	314	316	317	1,05
2,39	1,336	144	146	147	1,14
2,36	1,319	296	297	297	1,10
2,99	1,671	132	135	133	1,24
2,96	1,655	271	271	270	1,21
5,98	3,343	117	117	116	1,42
5,92	3,310	239	237	237	1,38
11,9	6,652	93	95	95	1,76
11,8	6,596	199	200	202	1,63
17,9	10,00	75	78	77	2,17
17,7	9,894	160	161	163	2,04
23,8	13,30	66	65	66	2,53
23,6	13,19	134	131	132	2,47
29,4	16,44	58	58	59	3,01
29,2	16,32	115	115	114	2,94

Tabelul 3

DURATA DE REACȚIE ȘI VALORILE RAPOARTELOR t_0/t DETERMINAREA CUPRULUI CU SOLUȚII PREPARATE CU APĂ DISTILATĂ $[C_6H_8O_6]$=7,81x10^{-4}, $[H_2O_2]$=1,16 x 10^{-2}, $[I^-]$ =1,25 x 10^{-2}, $[H^+]$ = 3,12 x 10^{-1}, T = 293K

$10^6[Cu^{2+}]$ adăugat	µg/l	t(s) apă bidistilată	t_0/t	t(s) apă distilată	t_0/t
0,0	0,0	146,6	1,00	132,3	1,108
0,736	46,8	137,3	1,068	125,0	1,173
2,20	138,9	124,5	1,178	113,7	1,289
3,68	233,9	115,0	1,275	106,3	1,380
5,15	238,7	106,8	1,373	99,2	1,479
6,62	420,8	97,6	1,504	91,0	1,611
8,83	561,3	88,6	1,654	83,2	1,762

În aceleași condiții experimentale, ionul Fe(III) are un efect catalitic mai mic, putând determina concentrații de ordinul mg/L. Deoarece Fe(III) reacționează relativ rapid cu $S_2O_3^{2-}$ și nu se mai respectă condițiile pentru un sistem Landolt, s-a folosit în acest caz acidul ascorbic cu rol de agent de captare a iodului, care satisface această cerință. Datele experimentale sunt prezentate în tabelul 2.

Dreapta de etalonare s-a obținut, de asemenea, cu un coeficient de corelare foarte bun r=0,9986 și are ecuația:

$$t_0/t = 0,9984 + 6,649 \times 10^3 [Fe(III)] \quad (11)$$

Pentru determinarea cuprului în urme preparate toate soluțiile în apă bidistilată și s-au repetat în apă distilată de la un distilator din alamă. Apar diferențe semnificative între cele două serii de măsurători. Ca agent de captare s-a folosit acidul ascorbic. Datele sunt cuprinse în tabelul 3.

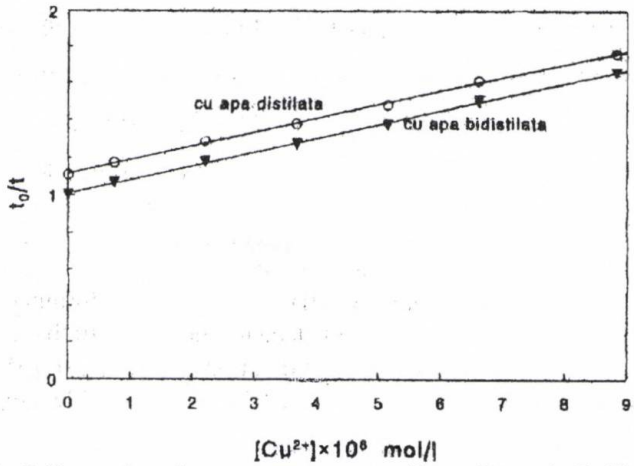


Fig. 2. Drepte de etalonare pentru concentrații crescătoare de Cu(II), cu amestecuri de reacție preparate în apă distilată și în apă dublu distilată

Tabelul 4

DURATE DE REACȚIE LA CONSUMUL A 7,84 x 10^{-4} mol/L ACID ASCORBIC LA 20°C ÎN APĂ DUBLU DISTILATĂ LA AMESTECUL Mo(VI) și Cu(II). $[H_2O_2]$=1,16 x 10^{-2}, $[I^-]$ =1,25 x 10^{-2}, $[H^+]$ = 3,12 x 10^{-1}, $[Cu^{2+}]$ = 7,36 x 10^{-7} mol/L (46,87 µg/L)

$[Mo(VI)]\times10^{-7}$		t_0/t			Mo det, %	
mol/l	µg/l	Mo	Mo+Cu	Mo+Cu +EDTA		
0,0	0,0	1,000	1,103	1,009	-	-
0,31	2,97	1,093	1,172	1,086	99,3	-
0,93	8,92	1,132	1,306	1,102	102,7	106,6
1,56	15,00	1,221	1,373	1,254	102,7	99,9
2,18	20,9	1,349	1,404	1,348	100	98,1
2,81	27,0	1,456	1,593	1,482	101,8	105,5
3,75	36,0	1,628	1,742	1,611	99,0	100,3

Figura 2 prezintă cele două drepte de etalonare. Pentru măsurătorile obținute în soluții cu apă distilată, raportarea s-a făcut la valoarea timpului corespunzătoare soluției fără cupru (celei în apă bidistilată). Cele două drepte sunt paralele.

$$t_0/t = 1{,}008 + 7{,}339\times10^4[Cu(II)] \qquad r=0.9993 \qquad (12)$$

$$t_0/t = 1{,}115 + 7{,}338\times10^4[Cu(II)] \qquad r=0.9991 \qquad (13)$$

Apa distilată obținută din aparat de distilare de alamă conține până la 86 µg/L (1,35x10^{-6} mol/L) ioni Cu(II).

Determinarea ionilor în amestec. Mo(VI) + Cu(II) și Mo(VI) + Fe(III)

Pentru a dovedi că efectele catalitice ale ionilor în amestec se manifestă aditiv, s-au făcut măsurători ale duratelor de reacție la același grad de avansare, menținând constantă concentrația unuia și crescând-o pe a celuilalt. Pentru amestecul Cu(II) + Mo(VI), rezultatele sunt prezentate în tabelul 4. Fiecare valoare t_0/t din tabel este media a 3-4 măsurători individuale, efectuate în aceleași condiții experimentale.

Gradul de avansare al reacției este de 6,7%.

Rapoartele vitezelor de reacție s-au calculat pentru amestecurile ce conțineau numai molibdat, molibdat și azotat de cupru și molibdat și azotat de cupru peste care s-a adăugat EDTA, astfel încât concentrația acestuia să fie cu două ordine de mărime mai mare decât a ionilor de cupru. S-a lucrat cu EDTA 2,34 . 10^{-4} M.

Calculând parametrii dreptelor s-au obținut valorile:

$$t_0/t = 1{,}0013 + 1{,}6207\times10^{6}[Mo(VI)] \quad Mo \quad r=0{,}9938 \tag{14}$$

$$t_0/t = 1{,}1165 + 1{,}6326\times10^{6}[Mo(VI)] \quad Mo+Cu \quad r=0{,}9967 \tag{15}$$

$$t_0/t = 1{,}010 + 1{,}6020\times10^{6}[Mo(VI)] \quad Mo+Cu+EDTA \quad r=0{,}9976 \tag{16}$$

Este evident că toate cele trei drepte de etalonare sunt paralele astfel încât se poate afirma că efectul catalitic al celor două specii este cumulativ și, că prin complexarea Cu^{2+} cu EDTA, activitatea catalitică nu se mai manifestă în acest domeniu de concentrații. Comportarea constatată atestă că determinarea Mo(VI) se poate efectua și în prezența ionilor Cu^{2+}, prin adaosul EDTA în amestec. Calculul concentrației de Mo(VI) regăsit, după anularea efectului ionilor Cu(II), s-a făcut în conformitate cu ecuația dreptei de etalonare [13]. Erorile sunt acceptabile pentru acest domeniu de concentrații de ordinul ppb. Rezultate similare s-au obținut la creșterea concentrației Cu(II) de la 0,0 la 8,83 . 10^{-7} M (562 μg/L) folosind o concentrație constantă de Mo(VI) de 3,1 . 10^{-7} M (2,97 μg/L). Ecuațiile dreptelor de etalonare cu amestecul de reacție în condițiile prezentate în tabelul 3 sunt:

$$t_0/t = 1{,}0214 + 7{,}094\times10^{4}\,[Cu(II)] \quad Cu \quad r=0{,}9976 \tag{17}$$

$$t_0/t = 1{,}019 + 7{,}094\times10^{4}\,[Cu(II)] \quad Cu+Mo \quad r=0{,}9946 \tag{18}$$

Complexarea cu EDTA a condus la aceleași durate de reacție (134±2 s) pentru toate concentrațiile, cu valori t_0/t între 1,063 și 1,095, ceea ce evidențiază doar efectul catalitic al Mo(VI).

Cu scopul determinării atât a conținutului de Mo, cât și a celui de Cu din amestec, s-au efectuat măsurători ale perioadelor de reacție pentru același grad de avansare, folosind amestecuri de reacție ce conțineau concentrații crescătoare din ambele specii cu rol catalitic. Prima serie de măsurători s-a făcut în absența agentului de complexare EDTA, a doua serie în prezența unei concentrații de 3,12 . 10^{-4} M a acestuia. Datele obținute sunt prezentate în tabelul 5 și în figura 3.

În figura 3 s-au reprezentat rapoartele vitezelor pentru reacția catalizată de prezența în amestec a Mo(VI) și Cu(II), numai de Mo(VI) prin mascarea ionilor de cupru, precum și diferențele acestor rapoarte de viteză în funcție de concentrația Cu(II). Punctele se înscriu foarte bine pe drepte, coeficienții de corelație fiind foarte buni:

$$t_0/t = 1.001 + 1{,}613\times10^{6}[Mo(VI)] \quad Mo+Cu+EDTA \quad r=0{,}9976 \tag{19}$$

$$\Delta(t_0/t) = 0{,}0142 + 6{,}79\times10^{4}[Cu(II)] \quad r=0{,}9991 \tag{20}$$

Concentrația de Mo(VI) regăsit s-a calculat din dreapta de etalonare [16] corespunzătoare prezenței acestuia în urma mascării efectului catalitic al ionilor de cupru. Cu excepția concentrației celei mai mici, gradele de regăsire sunt în limitele a ±5%. Concentrația regăsită din Cu(II) a fost calculată din valorile nominale ale diferențelor $\Delta(t_0/t)$, pe baza ecuației (20).

Cu scopul determinarii ionilor Fe(III) și Mo(VI) în amestec, precum și pentru a dovedi că Mo(VI) se poate doza în prezența fierului, s-au efectuat câteva serii de măsurători cu soluții sintetice în apă dublu distilată, mărind puțin concentrațiile de reactanți în raport cu determinările anterioare la care s-a urmărit dozarea acestor specii separat. Rezultatele măsurătorilor de viteze sunt prezentate în tabelul 6, din nou ca medii a 3-4 experiențe individuale ce nu diferă cu mai mult de ±2%.

Tabelul 5

MĂRIMILE RAPOARTELOR PENTRU VITEZE INIȚIALE LA CONSUM DE ACID ASCORBIC DE 7,81 x 10^{-4} mol/L LA 20°C. $[H_2O_2]$=1,16 x 10^{-2}, $[I^-]$ =1,25 x 10^{-2}, $[H^+]$ = 3,12 x 10^{-1}, [EDTA] = 3,12 x 10^{-4}

10^7[Mo(VI)]	10^6[Cu(II)]	t_0/t		$\Delta(t_0/t)$	Regăsit %	
		Mo +Cu	Mo+Cu +EDTA		Mo	Cu
0,31	0,736	1,144	1,076	0,068	133	107,7
0,93	2,21	1,318	1,159	0,168	101	102,5
1,56	3,68	1,511	1,251	0,260	96,5	98,4
2,18	5,15	1,718	1,357	0,361	99,4	97,2
2,81	6,62	1,917	1,448	0,469	97,2	101,2
3,75	8,83	2,241	1,632	0,609	103,5	99,2

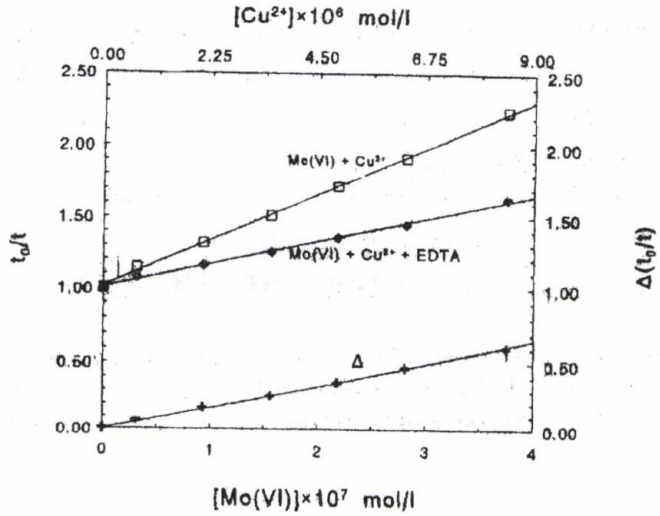


Fig. 3. Drepte de etalonare pentru determinarea ionilor Cu(II) și Mo(VI) în amestec

Tabelul 6

MĂRIMILE RAPOARTELOR PENTRU VITEZE INIȚIALE LA CONSUM DE ACID ASCORBIC DE $3,9 \times 10^{-4}$ mol/L LA 20°C. $[H_2O_2]=1,96 \times 10^{-2}$, $[I^-] =4,98 \times 10^{-2}$, $[H^+] = 2,4 \times 10^{-1}$, [EDTA] = $4,80 \times 10^{-4}$

	10^7 c (mol/l)		0,40	0,80	1,20	1,60	2,00
Mo(VI)	µg/l		38,4	76,,8	115,2	153,6	192
	t_0/t		1,338	1,682	2,077	2,456	2,795
	10^6 c (mol/l)		1,29	2,58	3,85	5,16	6,45
Fe(III)	µg/l		72	144	215	252	360
	t_0/t		1,173	1,361	1,564	1,748	1,952
Fe(III)	µg/l	144	144	144	144	144	144
Mo(VI)	µg/l	0,0	38,4	76,8	115,2	153,6	192,0
t_0/t	Mo+Fe	1,359	1,698	2,042	2,437	2,814	3,119
	Mo+Fe +EDTA	1,01	1,334	1,685	2,075	2,458	2,800
Mo regăsit	%	-	99,7	100,2	99,9	100,2	100,2
Fe(III)	µg/l	0,0	72	144	215	252	360
Mo(VI)	µg/l	0,0	38,4	76,8	115,2	153,6	192
t_0/t	Mo+Fe	1,00	1,515	2,040	2,643	3,204	3,743
	Mo+Fe +EDTA	1,002	1,340	1,679	2,081	2,443	2,803
Mo regăsit	%	-	100,1	99,8	100,2	99,6	100,3
Fe regăsit	%	-	103,0	1o2,6	99,7	99,3	100.1

Dreptele de etalonare, obținute prin metoda celor mai mici pătrate, sunt descrise de ecuațiile:

- pentru cele două specii luate separat:

$$t_0/t = 0,983 + 9,089.10^6[Mo(VI)] \qquad r = 0,9996 \qquad (21)$$

$$t_0/t = 0,9886 + 1,481.\ 10^5[Fe(III)] \qquad r = 0,9997 \qquad (22)$$

- Pentru amestecul conținând concentrații crescătoare de Mo(VI) și aceeași concentrație Fe(III):

$$t_0/t = 1,349 + 8,959.10^6[Mo(VI)] \qquad Mo+Fe \qquad r=0,9996 \qquad (23)$$

care după complexare conduce la:

$$t_0/t = 0{,}986 + 9{,}080.10^6[Mo(VI)] \qquad Mo+Fe+EDTA \qquad r=0{,}9995 \tag{24}$$

- La amestecuri în care s-au crescut paralel concentrațiile celor două specii cu rol catalitic:

$$t_0/t = 0{,}997 + 1{,}386.10^7[Mo(VI)] \qquad r=0{,}9997 \tag{25}$$

$$t_0/t = 0{,}984 + 9{,}089.10^6[Mo(VI)] \qquad Mo+Fe+EDTA \qquad r=0{,}9997 \tag{26}$$

diferențele rapoartelor celor doi timpi de reacție, în funcție de concentrația de Fe(III) este descrisă de:

$$\Delta(t_0/t) = -0{,}010 + 1{,}4738.10^5[Fe(III)] \qquad \mathbf{r=0{,}9998} \tag{27}$$

Compararea pantelor pentru ecuațiile (21), (23), (24) și (26), atestă că dreptele de etalonare sunt paralele.

Ordonatele la origine nu diferă semnificativ între dreptele (21), (24) și (26). Acest comportament relevă posibilitatea determinării Mo(VI), în concentrații foarte mici, în prezență de Fe(III), care după complexare cu EDTA nu manifestă efect catalitic asupra oxidării iodurii cu peroxidul de hidrogen.

Concluzii

Sistemul de reacții de tip Landolt $H_2O_2 / I^- / S_2O_3^{2-}$ sau $H_2O_2 / I^- / C_6H_8O_6$ a putut fi utilizat pentru determinările analitice prin metode cinetice ale cationilor Cu(II) și Fe(III), și ale anionului Mo(VI), în concentrații foarte mici. Ordinele de mărime ale concentrațiilor, ce pot fi determinate, sunt: 4.10^{-8} mol/L pentru Mo(VI), (circa 40 μg/L), $7{,}4.10^{-7}$ mol/L pentru Cu(II), (circa 47 μg/L) și $1{,}3.10^{-6}$ mol/L pentru Fe(III), (circa 72 μg/L). Utilizarea EDTA pentru complexarea Fe(III) sau Cu(II) face posibilă determinarea Mo(VI) în prezența celor două specii cationice. Pe baza unor drepte de etalonare se pot determina Cu(II) și Mo(VI), respectiv Fe(III) și Mo(VI) în amestec.

Metoda clock utilizată este foarte simplă, trebuie doar standardizate condițiile de lucru. Sensibilitatea este foarte bună, sesizând chiar efectul ionilor Cu(II), conținuți în apă distilată ce provine din aparate de distilare din cupru sau alamă.

Bibliografie

1. a) YATSIMIRSKII, K.B., Kinetic Method of ANalysis, Pergamon Peress, Oxford, 1966, p. 64
b). COSTACHE, D., Analiza chimică prin metoda cinetică, București, 1974, p. 88
c). MARK, H.B. și RECHNITZ, G.A., Kinetics in Analytical Chemistry, Intersci. Publ., New York, 1968
2. MOTTOLA, H.A. și PEREZ-BENDITO, D., Anal. Chem., **64**, 1992, p. 407R; Anal. Chem., **66**, 1994, p. 131R
3. BOGNAR, I. și JELLINEK, O., Microchim. Acta, (Viena), 1970, p. 1017
4. AWTRAY, A.D. și CONNICK, R.E., J. Amer. Chem, Soc., **73**, 1951, p. 1341
5. BURGESS, A.E. și LATHAM, J.L., Analyst, **91**, 1966, p. 343
6. CLARKE, R.J., J. Chem. Educ., **47**, 1970, p. 775
7. BOGNAR, I. și SIPOS, L., Z. Physik. Chem.,Leipzig, 55, 1969, p. 49
8. BO, G. și QUIHUA, C., Fourth International Symposium on Kinetics in Analytical Chemistry, septembrie, 27-30, 1992, Erlangen, Germania, p. 52a-52c
9. GRINSTEAD, R.R., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 3464
10. SCHLOSSEROVA, J. și HRONEC, M., Collect. Czech. Chem. Commun., **55**, 1990, p. 2944
11. EPIK, P.A., Izvest. Kiev Politeh. Inst. Khim., 20, 1957, p. 100; C.A., **53**, 1959, p. 18717
12. PEREZ-BENDITO, D. și RUBITO, S., Trends. Anal. Chem., **12**, 1993, p. 9
13. SÎCEV, A.I. și ISAC, V.G., Homogenii kataliz soedineniiami jeleza, Ed. Știința, Chișinău, 1988, p. 7
14. LIEBHAFSK, H.A. și MOHAMMAD, A., J. Amer. Chem. Soc., **55**, 1933, 55, p. 3977

Intrat în redacție: 8 V 1998

ION SANDU
ILEANA POPESCU-CIOCÂRLIE
ION GRUIA
OVIDIU CALANCIA
GINA LIMIȘCĂ
IOAN GABRIEL SANDU

Obținerea și caracterizarea materialelor oxidice pentru varistori ceramici

I. Aspecte generale privind obținerea, structura și caracteristicile varistorilor ceramici

C.Z.: 666.3/.7

The paper presents the data concerning the composition, the structure and the functional characteristics of the ceramic varistors which are sold, in correlation with the procedures (methods) known and discussed on the basis of the echivalent electrical scheme. There are also presented the conditions for obtaining the intra- and interphase interactions of the two active structural compounds: the conductiv egrains based on zink oxide and intragranular dielectric film, based on Sb (III) and Bi (III) oxide, accounting for the current-voltage characteristic non-linearity.

Materialele de tip vitroceramic heterojoncționale sunt considerate, prin perspectiva proprietăților intrinsece și prin plaja largă de aplicații, materialele viitorului, de înaltă performanță. Acestea cuprind compozitele ceramice, electrotopite pe bază de: fibre metalice, ceramice, din sticlă, din carbon etc., microcristalite sau granule oxidice (cermenți, cerveți etc.) sau diverse structuri lamelare, stratificate cu incluziuni dispersate.

În funcție de compoziția mediului de dispersie - matricea de bază, ușor fuzibilă - și a fazei disperse (fibre, granulite, microcristalite, pelete etc.) cât și de complexitatea și distribuția zonelor fazale, materialele vitroceramice pot avea proprietăți diferențiate - particulare: mecanice, termice, electrice, magnetice, optice, catalitice sau chimice și altele [1-5].

O parte dintre aceste proprietăți se pot manifesta cumulativ realizând noi comportări ale materialelor respective (piezoelectronice, optoelectronice, electrocatalitice, magnetotermice, termoelectrice, fotovoltaice etc.).

Mediul de dispersie îl formează diverse materiale vitroase sub forma sticlelor semiconductoare sau dielectrice, în general amorfe, cu structuri atomice polimere sau unele ceramici ușor fuzibile, iar ca fază dispersă se folosesc pulberi metalice sau din metale sintetice, materiale oxidice, ceramici conductoare etc.

Astfel de materiale sunt utilizate în electrotehnică, electronică, energetică, industria nucleară, arsenalul militar, medicină și în realizarea unor tehnici moderne de investigație.

Un domeniu foarte important îl reprezintă protecția sistemelor energetice la apariția supratensiunilor de comutație, a trăsnetelor și altele. Acestea formează descărcătoarele cu rezistențe variabile, în variantă modernă - varistorii.

Se știe că în sistemele energetice, supratensiunile accidentale mai ridicate de 1000 V apar cu o frecvență de câteva ori pe zi (unele putând provoca adevărate dezastre în cazul sistemelor neprotejate). Pentru protecție se utilizează descărcătoarele cu eclatoare (varianta clasică) sau varistorii ceramici, cum ar fi cei pe bază de SiC, CdO, ZnO etc. (varianta modernă) [6].

Varistorul cu ZnO, numit și varistor cu oxid metalic, a fost realizat în Japonia în 1971 (Matsoka) [7] și a devenit comerciabil începând cu 1972 în SUA sub marca de varistor G.E.- MOV.

Prof. dr. SANDU, I., chim. POPESCU-CIOCÂRLIE, ILEANA, chim. LIMIȘCĂ GINA și asist. cercet. SANDU, I.G.,Facultatea de Teologie, Universitatea "Al. Ioan Cuza" Iași-Centrul Mitropolitan de Cercetări Tabor, Iași; fiz. GRUIA, I, Universitatea București, Facultatea de Fizică și dr. ing. CALANCIA, O., Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor

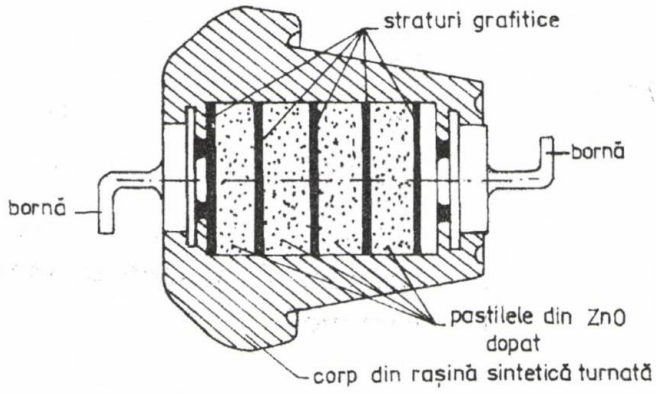


Fig. 1. Secțiune printr-un descărcător ceramic

Acest varistor, cu o înaltă fiabilitate, permite protecția atât a sistemelor energetice de înaltă tensiune cât și a celor de joasă tensiune. El are o largă aplicabilitate și în protecția aparaturii electronice miniaturizate [8].

În acest sens, în lucrare se prezintă unele date privind structura, funcționalitatea și mecanismul procesului de protecție a varistorilor pe bază de oxid de zinc, discutate în baza schemei electrice echivalente, urmând ca în nota a doua să se prezinte două procedee originale de obținere prin coprecipitare secvențială a granulelor conductive pe bază de oxid de zinc dopat și a peliculei intergranulare dielectrice din oxizi de Sb (III) și Bi (III), respectiv caracterizarea acestor materiale din punct de vedere chimic, fizico-structural și electric [9-12].

Caracteristicile structurale și funcționale ale varistorilor pe bază de oxid de zinc

Varistorii pe bază de oxid de zinc formează partea activă a descărcătoarelor ceramice, care se prezintă sub forma unor discuri sau pastile cilindrice sau paralelipipedice, așezate în coloană și încapsulate într-o cămașă izolantă etanșă, din porțelan sau diverse materiale electroizolante sintetice cum ar fi: rășini de mulare, polimeri termocontractibili etc. [7].

Varistorul sau rezistorul neliniar este o ceramică semiconductoare heterojoncțională, cu comportare neohmică, caracterizată printr-o neliniaritate a curbelor (caracteristica) curent-tensiune, similare cu caracteristica diodelor Zenner de opoziție, cu deosebirea că varistorul oferă o mare capacitate de variație a curentului și tensiunii:

$$I = K U^{n} \tag{1}$$

unde:

K este o constantă dependentă de compoziția materialului și geometria dispozitivului;

n - exponentul de neliniaritate, definit prin raportul dintre două densități de curent, arbitrar alese I_1 și I_2, obținute în cazul aplicării tensiunilor U_1 și U_2:

$$n_{1,2} = \lg(I_2/I_1)/\lg(U_2/U_1) \tag{2}$$

Coeficientul de neliniaritate n caracterizează toate componentele cu comportare neohmică. Cu cât n prezintă o valoare mai mare, cu atât neliniaritatea curbelor curent-tensiune este mai pronunțată.

Din punct de vedere microstructural, varistoarele cu ZnO sunt formate din granule conductive (semiconductoare) din oxid de zinc dopat cu oxizi ai metalelor tranziționale din grupele VI-VIII (din prima serie de tranziție) și diverse microcristalite congruentice (spineli, granați, ferite etc.) obținute "in situ" în procesele de precipitare, calcinare, sinterizare, vitrifiere, dispersate într-o ceramică dielectrică, ușor fuzibilă din oxizi de stibiu, bismut sau staniu în prealabil topită, sub forma unor pelicule intergranulare continue și neuniforme, care după răcire capătă proprietăți dielectrice.

Obținerea acestor materiale constă în amestecarea intimă a pulberilor în mori coloidale cu bile, când se realizează și o granulație foarte fină sub 10 μm, urmată de presarea lor în forma dorită. Discurile sau pastilele astfel obținute sunt apoi sinterizate la temperaturi superioare punctului de topire a granulelor dielectrice (între 850 și 1400° C), urmând diverse viteze de încălzire cu paliere de menținere constantă a temperaturii.

Prin acest procedeu rezultă diverse forme peliculogene, dielectrice topite (mediul de dispersie), granule conductive și cristalite congruente, care prin răcire conduc la obținerea unui material vitroceramic heterojoncțional cu o structură densă (fig. 2) [13-14].

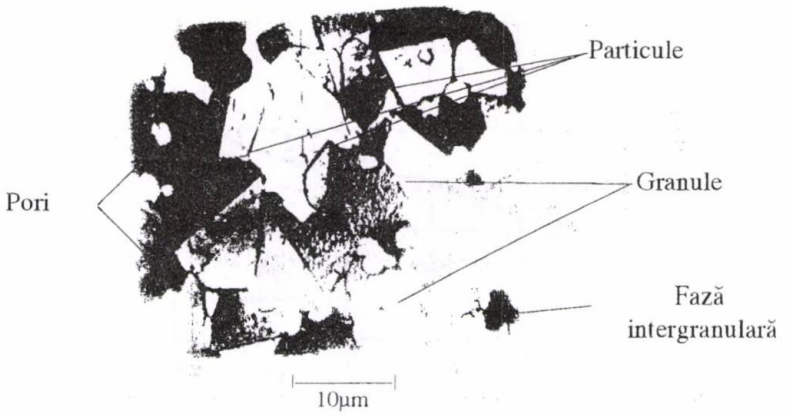


Fig. 2. Micrografia obținută pe secțiunea transversală a unei pastile polizată și atacată vital: 1- faza intergranulară; 2-granule conductive; 3-particule spinelice; 4-pori

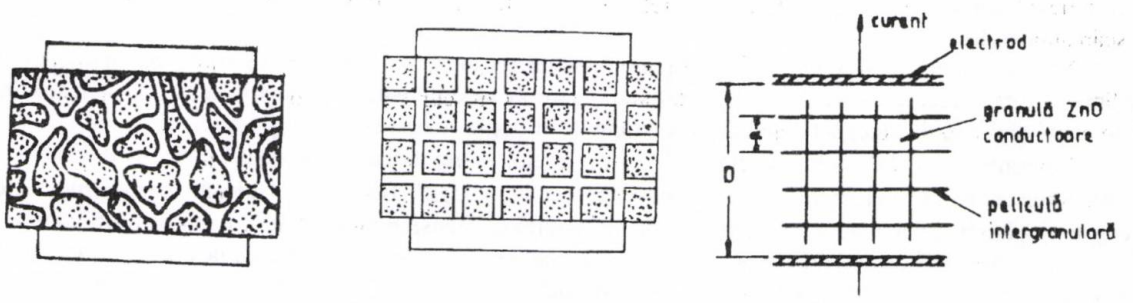


Fig. 3. Structura unei pastile active (element de varistor): a-structura simplificată a microstructurii unui varistor; b-microstructura matricială simplificată; c-reprezentarea ideală; D-dimensiunea granulelor conductoare; α-grosimea peliculei dielectrice intergranulare

Până în prezent la fabricarea varistorilor ceramici pe bază de oxid de zinc s-a aplicat tehnologia clasică de obținere a ceramicilor care constă în amestecarea uscată sau umedă a materialelor vitroase și uscarea-calcinarea, apoi măcinarea (după caz), presarea în matrițe sinterizare-vitrifiere și fasonarea.

Structura de bază a masei vitrifiate este de formă matricială, conținând granule conductive de oxid de zinc dopat (pentru a-i micșora rezistivitatea) cu dimensiuni de ordin a 40 μm, având o conductivitate electronică, separate între ele de o peliculă intergranulară, cu grosimea de 0,05-0,01 μm, formată în principal din Bi_2O_3 sau Sb_2O_3.

Acestea constituie bariera electrică izolantă (dielectricul) cu o tensiune pe peliculă de aproximativ 2,5 V la o densitate de curent de 10^{-5}A mm^{-2}. Pelicula intergranulară conferă varistorului caracteristică curent-tensiune puternic neliniară datorită proprietății de a-și modifica rezistivitatea odată cu variația gradientului de tensiune (fig. 3).

În figura 4 sunt prezentate comparativ caracteristicile curent-tensiune pe bază de oxid de zinc și carbură de siliciu.

Din analiza acestor curbe reiese neliniaritatea mult mai pronunțată pentru varistoarele cu oxid de zinc. Această caracteristică depinde de temperatură [15].

Dependența de temperatură dispare practic la densități de curent de peste 10^{-4} A/cm^2. În cazul unei pastile cu diametrul de 60 mm, această dependență nu se mai verifică la curenți de peste 2,8 mA. La densități de curent ridicate (de peste 10 A/cm^2), caracteristica curent-tensiune își schimbă panta, devenind aproape liniară. Aceasta se datorează creșterii rezistivității granulelor conductive din oxid de zinc. La elementele pe bază de carbură de siliciu această creștere este foarte pronunțată.

De asemenea, este foarte important de subliniat stabilitatea bună a caracteristicii curent-tensiune pentru elementele pe bază de oxid de zinc. Acestea supuse unor curenți intenși de descărcare, nu își modifică capacitatea de protecție. În schimb, cei pe bază de carbură de siliciu din descărcătoarele clasice (convenționale), manifestă o creștere evidentă a nivelului de protecție după ce au fost supuși la curenți de descărcare ridicați.

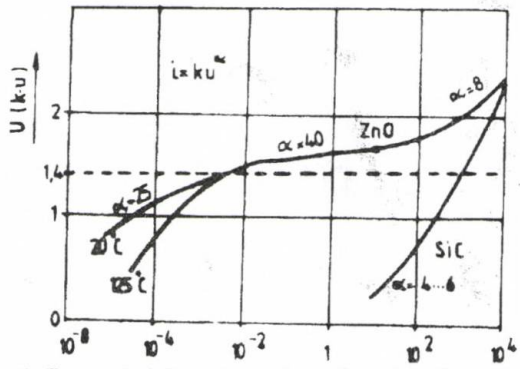


Fig.4. Caracteristici curent-tensiune ale varistorilor pe bază de oxid de zinc și carbură de siliciu

Pastilele din oxid de zinc au o permitivitate destul de mare (ε=100-1200) și o capacitate termică destul de ridicată comparabilă cu cea a oțelului, lucru foarte important în procesele de realizare a descărcătoarelor.

Neliniaritatea controlată a caracteristicii curent-tensiune a pastilelor din oxid de zinc permit realizarea descărcătoarelor fără eclatoare de amorsare în care curentul este foarte mic prin coloana de elemente din oxid de zinc, la tensiunea de serviciu de ordinul miliamperilor.

Eliminarea eclatoarelor conferă descărcătoarelor simplitatea constructivă, un înalt grad de robustețe, cu o bună siguranță în exploatare, respectiv o înaltă fiabilitate. Coloana varistorului este constituită din înserierea unui număr de pastile, corespunzător tensiunii nominale a descărcătorului. Pentru creșterea capacității de descărcare se pot folosi coloane de pastile legate în paralel, deși în acest caz apar probleme legate de distribuția curentului între coloanele de varistoare. De exemplu un descărcător pentru 110 kV poate fi realizat sub forma a două coloane, fiecare cu diametrul pastilelor de 60 mm, sau dintr-o singură coloană cu diametrul de 85 mm, având înălțimea de 1-1,3 m.

Se menționează că nu se poate mări foarte mult diametrul pastilelor varistorului deoarece se înrăutățesc condițiile de răcire. Modul de funcționare al varistorului pe bază de oxid de zinc poate fi explicat cel mai bine luând în considerare caracteristica sa curent-tensiune. La aplicarea tensiunii de serviciu, prin descărcător trece un curent capacitiv extrem de mic după care acesta atinge valoarea de 0,5 mA în cazul unui descărcător pentru 110 kV și respectiv 3 mA în cazul unui descărcător pentru 500 kV.

La mărirea bruscă a tensiunii aplicate, apare în acest curent o componentă activă care crește rapid și devine preponderentă atunci când gradientul de potențial depășește 1 kV/cm. La apariția unei supratensiuni are loc tranziția rapidă de pe porțiunea caracteristicii cu impedanță ridicată la cea cu impedanță joasă supratensiunea fiind limitată la valoarea nivelului de protecție U_p.

Când supratensiunea dispare, are loc imediat tranziția inversă pe porțiunea cu impedanță ridicată.

Deci, la apariția supratensiunilor, odată cu creșterea curentului, are loc o trecere continuă a varistorului în starea de conducție, fără a necesita o amorsare. La sfârșitul procesului curentul va scădea continuu fără a se pune problema realizării unui curent de însoțire ca la descărcătoarele convenționale. De asemenea, acestea nu necesită nici o creștere a tensiunii de amorsare, varistorul realizând conducția la apariția unei supratensiuni suficiente pentru amorsare.

Schema electrică echivalentă a varistorului ceramic

Este cunoscut faptul că valoarea constantei dielectrice a varistorilor tipici din ZnO este ε=1000 F/mA. Această valoare înaltă, care probabil ne surprinde inițial, este foarte ușor de înțeles, având în vedere structura varistorului prezentat în figura 5 căreia îi corespunde schema electrică echivalentă din figura 6. Deoarece d este mai mare decât t, este clar că întreg volumul dintre electrozii varistorului este într-o măsură apreciabilă ocupat de către materialul granular de ZnO dopat (granulele conductive) și în mică măsură de pelicula intergranulară.

De fapt, grosimea dielectricului (pelicula intergranulară) dintr-o pastilă activă (între electrozi) nu este D ci Dt/d. În cazul când ε este constanta dielectrică a peliculei intergranulare din pastilă, valoarea capacității C a varistorului este dată de formula:

$$C = \varepsilon_g \varepsilon_o S/Dt/d = d/t \varepsilon_g \varepsilon_o S/D \quad (3)$$

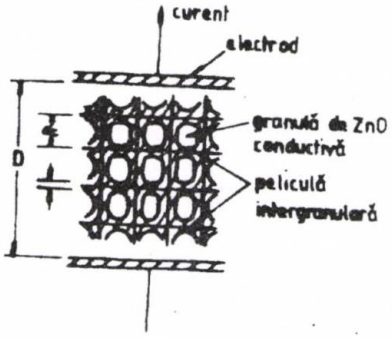


Fig.5. Secțiune printr-un varistor

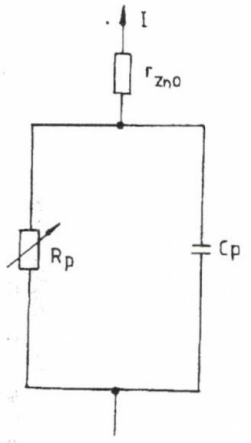


Fig.6. Schema electrică echivalentă a varistorului

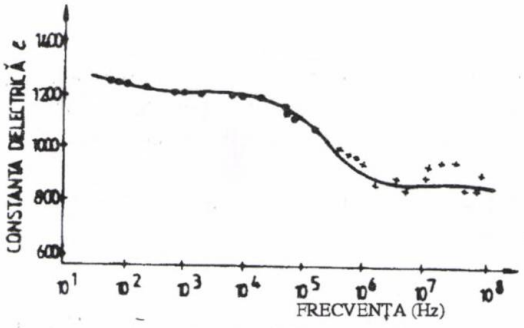


Fig.7. Variația constantei dielectrice în funcție de frecvență

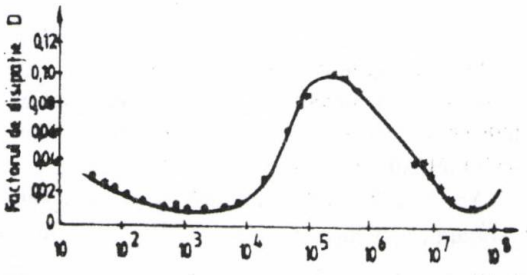


Fig.8. Variația factorului de disipare în funcție de frecvență

Deci constanta dielectrică efectivă este direct proporțională cu factorul *d/t*. Valorile măsurate ale constantei dielectrice efective sunt de aproximativ 1000 F/m [16] întrucât *d/t* este de aproximativ 100 iar ε_g este 10 F/m pentru ZnO. Luând *d* aproximativ 10 μm se atinge pentru *t* o valoare de circa 1100 A [17].

Această valoare reprezintă grosimea peliculei dielectrice de pe suprafața granulelor de oxid de zinc [18-20]. Pelicula intergranulară controlează într-o măsură foarte mare capacitatea la tensiuni mici a varistorului [21-24]. Grosimea stratului între granule este cu câteva ordine de mărime mai mică decât a granulelor din oxid de zinc. Plecând de la aceste considerente, varistorul pe bază de ZnO poate fi reprezentat convențional (structural și funcțional) printr-o schemă electrică echivalentă ca în figura 6.

Se descriu barierele intergranulare ale varistorului printr-o pereche rezistor-capacitor legate în paralel pentru care C_p și R_p variază cu temperatura și frecvența. În serie cu C_p și R_p se leagă rezistența cu valoare mică r_{ZnO} a granulelor conductive de ZnO. În mod obișnuit, se poate ignora rezistența ZnO cu excepția cazurilor când se aplică curenți foarte mari prin varistor sau frecvențe de lucru foarte ridicate [25-26].

În figura 7 se prezintă variația constantei dielectrice măsurată în funcție de frecvență la un factor de disipare D=tgδ) și o rezistivitate paralelă ρ_p pentru un rezistor GE-MOV, dată de formula:

$$\rho_p = 1/\varepsilon\ \varepsilon_o\ WD$$

Valoarea lui ε descrește liniar sub o pantă mică, în domeniul frecvențelor 10^{-2} până la 10^{-5} Hz, după care descrește brusc până la 10^{-6}, urmată apoi de o revenire fluctuantă până la 10^{-9}Hz.

Această variație se regăsește la măsurători sub tensiunea de străpungere a varistorului unde el se comportă ca un element de circuit liniar (peste tensiunea de străpungere apar fenomene complexe).

În figura 8 se prezintă variația factorului de disipare *D* în funcție de frecvența [27] care prezintă un maxim la valoarea de 300kHz, pus pe seama reminiscenței unei rezonanțe de Debye [28].

De remarcat un lucru foarte interesant, că în domeniul 30-108 Hz factorul de disipare *D* variază cu un singur ordin de mărime (între 0,02 și 0,1), fapt care explică și variația rezistivității paralele cu frecvența.

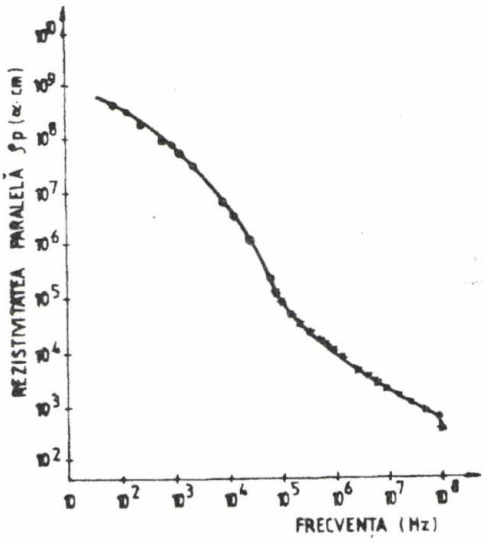


Fig.9. Variația rezistivității paralele în funcție de frecvență

Astfel în figura 9 se prezintă curba de variație a rezistivității paralele ρ_p în funcție de frecvență.

Dacă se urmărește cu atenție cele trei figuri în domeniul de frecvență 10^4 până la 10^7 Hz, se constată că cele trei mărimi se supun unor legități de variație diferite de celelalte două domenii ale frecvențelor (sub 10^{-4} și peste 10^{-4} Hz).

Acest lucru explică anomaliile privind variațiile lui *Rp* și *Cp* cu frecvența și dependența lor de temperatură (de menționat că datele din figură au fost prezentate de literatură) [16-28].

Cerințe privind compatibilitatea componentelor active

Compoziția fazală, repartiția componentelor active și condițiile de sinterizare (de care depinde foarte mult microstructura) vor influența caracteristicile varistorilor [29-33].

După cum s-a precizat, varistorii se obțin prin dispersarea într-o ceramică oxidică simplă sau eutectoidă topită (matricea de bază) a unor inserții granulare conductive (din materii prime de înaltă puritate) urmată de cristalizarea topiturii când rezultă o structură polifazică densă de cristalite, granule etc. întrepătrunse și cu grad ridicat de compactitate.

În funcție de condițiile de dopare și de regimul termic aplicat se pot obține 3 tipuri structurale:

- cu conținut de faze cristaline și vitroase;
- numai cu conținut de faze cristaline;
- numai cu conținut de faze vitroase.

Dintre acestea, interesează în special primul tip de structuri, care prezintă caracteristici fizico-structurale de material compozit de tip vitroceramic heterojoncțional.

Pentru a realiza o astfel de structură se ține seama de mai multe criterii. Unul dintre acestea constă în utilizarea unor granule simple sau dopate, care să prezinte o comportare spinelică a curbelor de dilatare-contracție în funcție de temperatură.

Aceasta presupune ca procesele de sinterizare-vitrifiere a componenților să se realizeze după cinetici asemănătoare și în intervale apropiate de temperatură. O asemenea condiție se realizează dacă variația cu temperatura a curbelor de dilatare-contracție este asemănătoare.

În caz contrar, în procesul de răcire are loc distrucția superficială a granulelor conductive, iar în perioada de topire a dielectricului procesul de repartiție va deveni neuniform.

Acesta va conduce la apariția fisurilor de tip Griffith, datorită compresiunii biaxiale de la suprafața granulelor conductive și repartiția neuniformă a cristalelor congruentice formate. Pe de altă parte, alegerea componenților trebuie să se facă în funcție de complexitatea chimică a materialului activ și de temperatură de elaborare.

Cele două faze trebuie să posede un minimum de reactivitate chimică pentru a crea mici cristalite congruentice la suprafața granulelor conductive. De asemenea, o altă condiție este să se prevadă o atmosferă de protecție, care să evite difuzia oxigenului excedentar.

În procesele de dispersare, difuzie-segregare a componentelor active, un rol important îl are activitatea de umectare a dielectricului. Această caracteristică interesează și din punct de vedere reologic în vederea realizării unei pelicule intergranulare continue și uniforme.

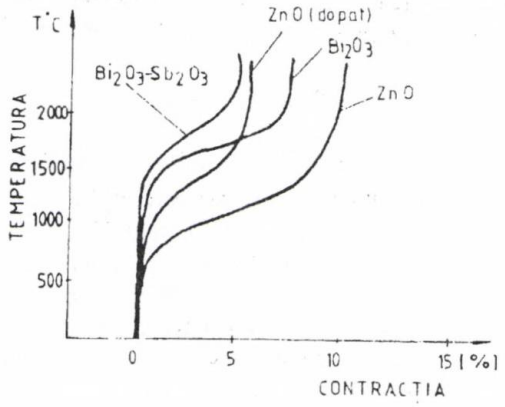


Fig.10. Curbe de dilatare-contracție în funcție de temperatură pentru unele dintre materialele de bază utilizate în confecționarea varistorului

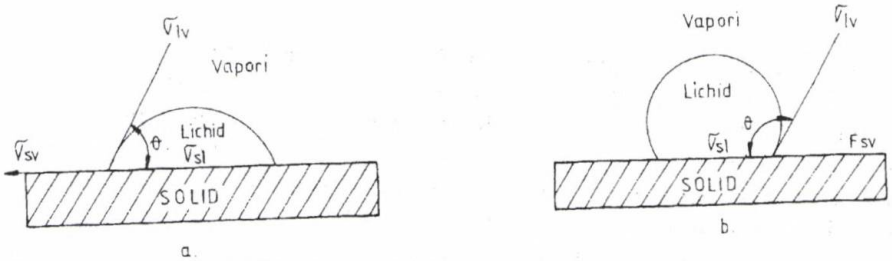


Fig.11. Forțele superficiale care acționează la contactul unui lichid cu un solid, la un unghi de umectare θ: a- faze neumectate; b-faze umectate

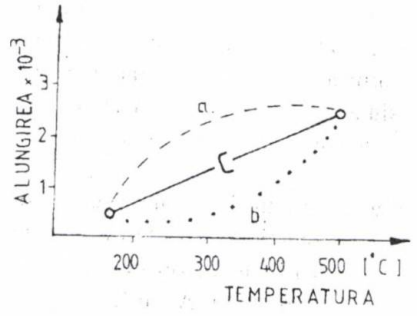


Fig.12. Coeficienții de dilatare termică pentru granulele varistorului: a-faza lichidă;b-faza solidă; c-cristalite congruentice

În acest caz, adeziunea, dispersia și segregația componentelor active nu au loc decât dacă dielectricul topit udă complet granulele conductive. În caz contrar, are loc exudarea.

Din figura 11 se poate desprinde condiția de umectare a granulelor conductive cu dielectricul topit, respectiv unghiul de umectare θ va fi zero dacă energia superficială este mai mică decât energia superficială a solidului. Lichidul udă complet solidul numai dacă coeficientul de umectare definit de următoarea ecuație este negativ.

$$S_{LV} = \sigma_{SV} - (\sigma_{LV} + \sigma_{SL})$$

Valoarea unghiului de umectare face posibilă producerea exudării sau faza lichidă va putea reține solidul în timpul sinterizării.

Exudarea fazei lichide în procesul de sinterizare face să ia naștere o structură poroasă cu rezistență scăzută, ce reprezintă legături slabe între faze.

Dacă prin umectare se asigură o densificare completă, rezistența va depinde numai de forța de legătură și de distribuția fazelor. Dacă distribuția este uniformă, rezistența va depinde de natura legăturilor.

Deci un rol important îl joacă omogenizarea materialului în moara cu bile.

Energia de adeziune între particule, respectiv între faze este dată de relația:

$$W_A = \sigma_{LV} (1 + \cos\theta)$$

Din această relație se deduce o tensiune superficială ridicată și un unghi de umectare scăzut, condiții care sunt de dorit pentru obținerea unei rezistențe realizate prin legături puternice ce depind, în primul rând, de procesele de nucleație și de dispersie-segregare a fazei solide [34-36]

Datele prezentate permit stabilirea cerințelor pentru obținerea unor legături puternice între fazele în contact:

- particulele conductive să aibă o energie superficială mare;
- dielectricul să posede o valoare cât mai mare a tensiunii superficiale;
- unghiul de contact să fie apropiat de zero;
- diferența de dilatare termică dintre componente să nu depășească 10%.

Concluzii

Varistorii cu oxid de zinc, numiți și varistori cu oxid metalic, reprezintă o aplicație foarte mult studiată a materialelor vitroceramice heterojoncționale moderne. Acestea fac parte din grupa descărcătoarelor cu rezistență variabilă utilizate în protecția atât a sistemelor energetice, cât și a aparaturii miniaturizate la apariția în rețeaua de alimentare a supratensiunilor de comutație, a trăsnetelor și altele.

Varistorul cu ZnO a devenit comercial după anul 1972, impunându-se foarte mult pe piață, datorită unei fiabilități ridicate atât în protecția sistemelor energetice de înaltă tensiune cât și a celor de joasă tensiune, precum și a domeniului larg al valorilor tensiunilor de protecție (de la ordinul milivoltilor la cel al kilovoltilor). În acest sens, în lucrare se prezintă unele date privind structura, funcționalitatea și mecanismul procesului de protecție a varistorilor pe bază de oxid de zinc, urmând ca în nota a doua să se prezinte două procedee originale de obținere prin coprecipitare secvențială a materialului activ pe bază de oxid de zinc dopat și respectiv caracterizarea chimică, fizico-structurală și electrică a acestora.

Structura de bază a componentei active - pastila varistorului - este de formă matricială, conținând granule conductive din oxid de zinc dopat cu dimensiuni de ordinul a 40 μm, dispersate în eutectoidul oxizilor de Sb (III) și Bi (III), care formează pelicula intergranulară dielectrică cu grosimea de 0,05-0,01 μm. Neliniaritatea curbelor curent-tensiune se datorează fazei intergranulare care se comportă ca o barieră electrică izolantă cu o tensiune pe unitatea de suprafață a peliculei de circa 2,5 V la o densitate de curent de 10^{-5} A.mm^{-2}.

Deci, odată cu modificarea gradientului de tensiune se modifică și rezistivitatea. Această variație depinde și de temperatură, care dispare practic la densități de curent de peste 10^{-4} A.cm^{-2}. Practic, s-a constatat că această dependență pentru pastile diametrul sub 60 mm nu se mai verifică la curenți de peste 2,8 mA. La densități de curent ridicate, de peste 10 A.cm^{-1}, care datorită creșterii rezistivității granulelor din ZnO, caracteristica curent-tensiune își schimbă panta, devenind aproape liniară.

În comparație cu varistoarele pe bază de carbură de siliciu, această creștere este foarte pronunțată, iar stabilitatea caracteristicii curent-tensiune este foarte bună, pentru anumite domenii de tensiune și curent neliniaritatea putând fi controlată. Un varistor ceramic este constituit prin înserierea în coloană a unui număr de pastile, corespunzător tensiunii nominale a descărcătorului.

Pentru creșterea capacității de descărcare se folosesc coloane de pastile legate în paralel. Peste tensiunea de străpungere a varistorului, când apar fenomene structural electrice complexe, el se comportă ca un element de circuit liniar. Între componentele structurale ale pastilei active, granulele conductive, microcristalitele spinelice și pelicula intergranulară dielectrică trebuie să existe o bună compatibilitate.

Pentru a realiza o structură optimă, difazică cu repartiție uniformă a componentelor, se ține cont de o serie de caracteristici ale acestora și se impune controlul riguros al parametrilor proceselor implicate în dopare, sinterizare, vitrifiere, detensionare etc. Cele două faze trebuie să posede un minim de reactivitate chimică pentru a forma mici cristalite congruentice la suprafața granulelor conductive.

De asemenea, se impune ca procesele de sinterizare-vitrifiere, să aibă loc în atmosferă inertă pentru a evita difuzia oxigenului excedentar.

Bibliografie

1. MATSUOKA, M., Jpn. J. Appl.Phy s., **10**, 1971, p. 736
2. HEY, J.C. şi KRAM,W.P. General Electric Semiconductor Products Dept. 2nd ed.,91978
3. SANDU, I., MĂRCUŢĂ, I. şi ANGHEL, I., Brevet RO, nr. 104.901/1994
4. SANDU, I., FURNICĂ, E. şi BĂLAN, T., Brevet RO nr. 104.903, 1994
5. SANDU, I., FURNICĂ, E. şi BĂLAN, T., Brevet RO, nr.104904, 1994
6. CALU, N. şi CIOCÂRLIE POPESCU, ILEANA, Obţinerea şi caracterizarea structurilor heterojoncţionale din componente electronice active nr. 1844/C-B-A/, Universitatea Al. Ioan Cuza, 1993
7. CLARNE, D.R., J. Appl. Phys., **48**, 4372, 1977
8. MORRIS, W.G. şi CAHN, J.W., In grain Boundaries in Engineering Materials, J.L. Walter et al., eds., Claitors, Baton Rough, La., 1975
9. WONG, J., J. Appl.Phys, **46**, 1653 , 1975, p. 1653
10. LEVINSON, L.M. şi PHILLIPP, H.R., J.Appl. Phys, **47**,1976, p. 1117
11. LEVINSON, L.M. şi PHILLIPP, H.R., J. Appl. Phys, **46**, 1975, p. 1332
12. MORRIS, W.G., VAC, J., Sci. Technol., **13**, 1976, p. 926
13. LENINE, J.D., Crit. Rev. Solid State Sci., **5**, 1975,p. 597
14. BERNASCONI, J., KLEIN, H.P., KNECHT, B. şi STRASSLER, S., J.Electron.Mater, **5**, 1976, p. 473
15. LEVINSON, L.M. şi PHILLIPP, H.R., J.Appl. Phys., **47**, 1976, p. 3116
16. MAHAN, G.D., LEVINSON, L.M. şi PHILLIPP, H.R., J.Appl. Phys, **48**, 1977, p. 1821
17. PHILLIP, H.R. şi M.LEVINSON, L., J.Appl. Phys., **48**, 1977, p. 1621
18. LEVINSON, L.M. şi PHILLIPP, H.R., J.Appl. Phys, **47**, 1976, p. 3177
19. .LEVINSON, L.M. şi PHILLIPP, H.R., IEE. Trans. Parks Mater., Pacnag., PHP -**13**, 1977, p. 338
20. LEVINSON, L.M. şiPHILLIPP, H.R., J.Appl. Phys. Lett., **24**, 1974, p. 75
21. VAN KEMENADE, J.T.C. şi EIGUTHANEN, R.K., J.Appl. Phys., **50**, 1979, p. 938
22. MUKAE, K., TSUDA, K. şi NAGASAWA, I., J.Appl.Phys., **16**, 1977, p. 1361
23. TEOREANU,I., NICOLESCU, L., CIOCED, N. şi MOLDOVAN, V., Introducere în ştiinţa materialelor anorganice **II**, Materiale anorganice, Ed. Tehnică, Bucureşti,1987
24. TEOREANU, I., CIOCEA, N., .BAHULESCU, A. şi CIONTEA, N., Tehnologia produselor ceramice şi refractare, **I**, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1985
25. DINESCU, R., Bazele tehnologiei ceramicii şi refractarelor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966
26. PREDA, M. şi BURGHELEA, V., Tehnologia produselor ceamice şi refractare, **I**, I.P.B.,1982
27. TEOREANU, I. şi CIONCEA, N., Tehnologia produselor ceramice şi refractare, II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1985
28.BRAICHATTE, G., L'industrie Ceramique, nr. 645, 1971, p. 815
29. REGNIER, R., L'industrie Ceramique, nr. 636, 1971, p. 21
30. ORANGE, G. şi FANTAZZI, G., L'industrie Ceramique, 753, nr.9, 1981, p. 617
31. KOSMAN, M.S., PETTSOLD, E.G. şi UCHENYE ZAPISKY Leningrad Gusidarst Pedagog., 207, , 1961, p. 191
32. VALEYEV, Kh.S. şi .MASHKOVICH, M.D., Journ. Techn. Phys. USSR, **27**, 1957, p. 1649
33. DELANEY, R.A. şi KAISER, H.D., IEEE Trans. on Parts, Mat. and Packaging, PMP2 nr. 1/2, 1966
33. MATSUOKA, M., Jap. Journ. Appl. Phys., **10**, nr. 6, 1971, p. 736

Intrat în redacţie: 16.09.1998

IGOR CREȚESCU
MATEI MACOVEANU

Optimizarea performanțelor analitice la utilizarea unui detector polarografic pentru determinarea N,N-dimetil-*p*-fenilendiaminei

C.Z.: 547.553.1

In this paper an original polarographic detector and the electronic instrumentation connected to the IBM computer is presented. So, we tried on the one hand improve the equipment and, on the other hand, to find the optimal experimental conditions for analyses of N,N dimethyl p fenylendiamine in 1-9 10^{-4} M range. Because this compound has not a polarographic activity, we obtained it by condensation with salycilic aldehyde, at room temperature. In order to obtain an intelligible polarographyc wave with a maximum height for the same concentration in the whole above range, we applied an experimental optimisation method.

Datorită rolului important al fenilendiaminelor în sinteza poliamidelor aromatice, elaborarea unor metode de analiză cantitative a constituit un imperativ al chimiei analitice organice [1], mai ales datorită numărului redus al acestora. Clasa fenilendiaminelor (mono și dialchil substituite, la una sau la ambele grupări aminice) reprezintă intermediari intens folosiți în tehnica fotografică. Ca reprezentant al acestei clase a fost ales N,N-dimetil-*p*-fenilendiamina, compus caracterizat printr-o sensibilitate deosebită la degradare sub acțiunea temperaturii, luminii și a oxigenului din aer sau chiar a celui solvit în soluție în timpul preparării. Din aceste motive determinarea cu acuratețe a N,N-dimetil-*p*-fenilendiaminei din soluție este deosebit de dificilă.

În acest context se propune prin optimizarea performanțelor analitice atât alegerea instrumentației și a elementelor constructive specifice, cât și determinarea condițiilor experimentale, care să conducă la creșterea preciziei și sensibilității determinărilor pentru un domeniu de concentrație de (1-9)10^{-4} M N,N-dimetil-*p*-fenilendiamină. Altfel spus, se caută prin procesul de optimizare, ca pentru orice concentrație din domeniul propus să se obțină o undă bine definită, iar pentru aceeași valoare a concentrației unda să prezinte o înălțime maximă.

Condițiile experimentale determinate pentru domeniul de concentrație menționat prezintă interes și în cazul folosirii unei instrumentații clasice.

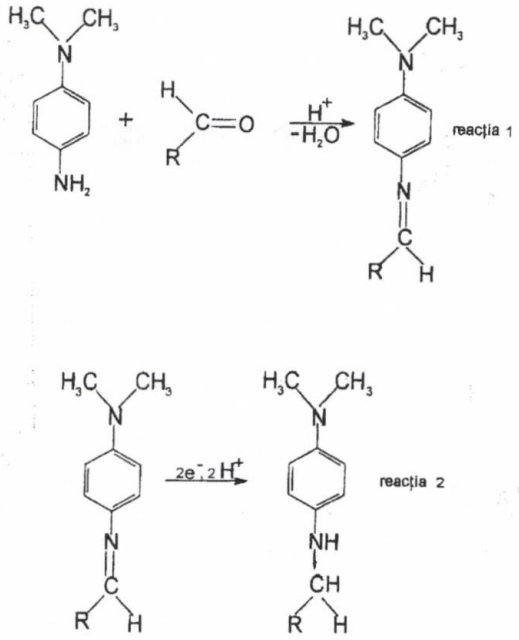
Creșterea sensibilității se poate realiza de circa 100 de ori cu instrumentația prezentată, care permite generarea unei tensiuni de altă formă decât cea liniar crescătoare și sincronizarea momentului excitării sistemului cu momentul desprinderii picăturii de mercur [2].

Instrumentația prezentată permite înregistrarea curbei derivate sau derivarea prin prelucrare numerică a curbei clasice ceea ce determină, de asemenea, o creștere a sensibilității între 10-50 ori [3].

Ing. CREȚESCU, I și prof. dr. ing. MACOVEANU, M., Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, Facultatea de Chimie Industrială

Principiul metodei

Dozarea polarografică a N,N-dimetil-*p*-fenilendiaminei se realizează indirect, deoarece aceasta nu prezintă activitate polarografică. Metoda presupune transformarea grupei *amino* nesubstituite într-o grupă iminică polarografic activă (reacția 1), care mai departe se poate reduce polarografic (reacția 2):



Reacția de condensare a N,N-dimetil-*p*-fenilendiaminei cu aldehida trebuie să fie o reacție care să decurgă cantitativ la temperatura mediului ambiant. Creșterea temperaturii poate provoca apariția unor reacții secundare, iar realizarea parțială a reacției de condensare conduce la erori analitice.

Analiza propriu-zisă, constă în excitarea sistemului electrochimic cu o tensiune liniar crescătoare până la o anumită valoare, pentru care se obține un palier, corespunzător curentului limită de difuzie I_d, care este proporțional cu concentrația C a speciei electroactive, conform relației lui Ilkovic. In condițiile în care toți ceilalți parametri ai ecuației sunt menținuți constanți, se poate scrie [2]:

$$I_d = k \cdot C$$

Reprezentarea valorii I_d în funcție de C permite obținerea unei drepte de calibrare, iar determinarea valorii curentului I_d se face de obicei pe cale grafică.

Partea experimentală

Echipamentul și instrumentația analitică

Atingerea performanțelor analitice este condiționată în primul rând de performanța instrumentației de analiză, cât și de alegerea adecvată a condițiilor experimentale. In contextul satisfacerii primei cerințe s-a conceput o instalație computerizată, care permite îmbunătățirea prelucrării în timp real a semnalelor senzoriale, culese de la un detector polarografic, ale cărui elemente constructive au fost astfel proiectate, încât să permită asigurarea condițiilor optime de funcționare.

Instalația de analiză în care este conectat detectorul polarografic este prezentată în figura 1

Tensiunea de excitare a sistemului electrochimic este comandată din calculator și este aplicată detectorului polarografic prin intermediul unui repetor de tensiune. Acesta primește o tensiune analogică de la un convertor numeric-analogic (CNA), proporțională cu codul numeric transmis de calculator prin intermediul interfeței. La fiecare valoare a tensiunii aplicate se înregistrează valoarea curentului corespunzător prin celula electrochimică a detectorului polarografic.

Perechile de valori curent (i) – tensiune (E), sunt introduse în memoria computerului prin intermediul blocurilor de amplificare, al convertorului numeric-analogic CAN și al interfeței. Datele sunt depozitate sub formă de fișiere și apoi prelucrate, obținându-se reprezentări grafice $i=f(E)$, numite curbe de polarizare (polarograme).

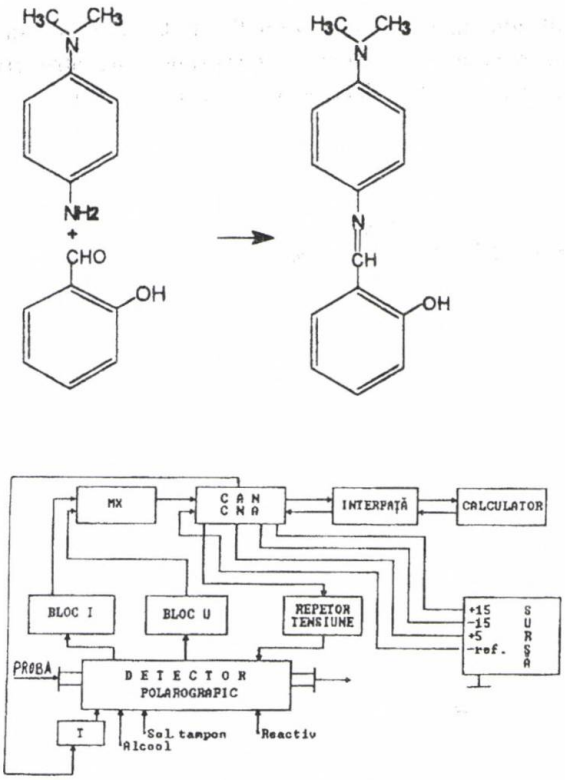


Fig.1. Schema de principu a instalației computerizate de analiză pe baza unui detector polarografic

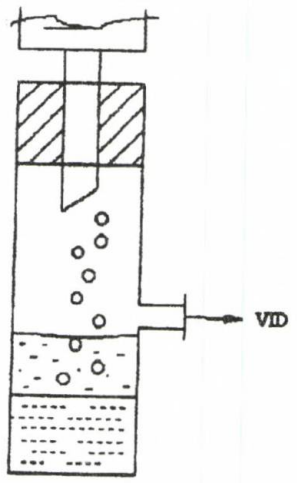


Fig.2. Vas colector a soluției uzate

La valori ale tensiunii $E > E_{1/2}$ corespunzătoare procesului de reducere a iminei se obține un curent limită determinat de procesele de difuzie, proporțional cu concentrația substanței electroactive din probă. Cum mărimea $E_{1/2}$ are o valoare caracteristică pentru fiecare substanță, metoda se poate aplica și sistemelor multicomponente, cu condiția să nu apară interferențe provocate de substanțele cu valori apropiate ale potențialului de semiundă $E_{1/2}$. Pentru a fi funcțională, instalația de analiză prezentată (în afara detectorului și a blocurilor electronice de prelucrare a semnalelor) face apel la o serie de dispozitive auxiliare care asigură circulația fluidelor (apă, reactivi), dozarea și stocarea acestora. Toate conexiunile în sistem trebuie realizate utilizând furtun de polietilenă sau teflon [4].

In urma procesului de analiză rezultă o soluție uzată ce conține mercur și substanțe organice cu toxicitate ridicată. Această soluție este evacuată prin intermediul valvei electromagnetice, amplasată la partea inferioară a detectorului polarografic, care se continuă cu un vas de reținere a mercurului (fig.2).

Procesul de evacuare a soluției uzate din detector este facilitat de crearea unei depresiuni cu ajutorul unei pompe de vid sau chiar a unei trompe de apă. Astfel, picăturile de mercur cad la fundul vasului colector, iar soluția uzată este canalizată printr-un racord lateral spre un rezervor de stocare. De aici, această soluție se poate distila cu recuperarea unor componente.

Detectorul polarografic (fig.3) utilizat în metoda voltametrică propusă este format dintr-un vas tronconic din sticlă (1), acoperit cu un capac nedemontabil (2), pe care sunt amplasate cinci racorduri cu știft (3).

In racordul central se introduce electrodul picurător de mercur (fig. 3 A) prin intermediul unui manșon de cauciuc siliconic. Acesta permite vibrarea electrodului și desprinderea forțată a picăturilor de mercur, cu ajutorul unui dispozitiv (T) comandat electronic. Vibrația electrodului se produce prin lovirea acestuia cu o tijă metalică, ce constituie miezul unei bobine prin care circulă un curent la anumite intervale de timp, reglate de un "ceas" (timer) al calculatorului și programate prin soft de utilizator. Electrodul picurător (indicator) este format dintr-o capilară de sticlă cu lungimea de 15 cm, care are un capăt imersat în soluția de analizat, iar celălalt capăt este conectat prin intermediul unui furtun din cauciuc siliconic la un rezervor de mercur suspendat. Dimensiunile geometrice ale capilarei determină debitul de mercur, respectiv timpul de viață al unei picături în cădere liberă în soluția de analizat. Astfe,l pentru capilara aleasă timpul de picurare în soluție la o înălțime h = 55 cm este de 2 -2,5 s. Rezultate optime s-au obținut prin desprinderea forțată a picăturii de mercur la un timp de 0,5 s, prin metodologia deja prezentată.

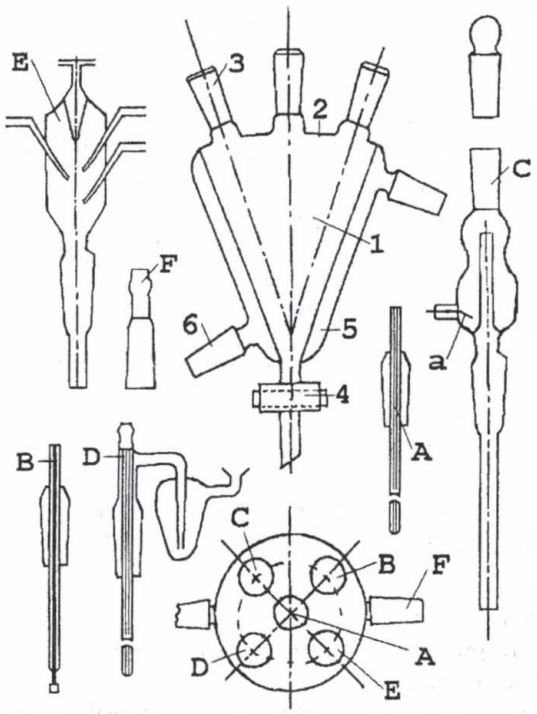


Fig.3. Elementele constructive ale detectorului polarografic.
1- vas tronconic din sticlă; 2- capac nedemontabil; 3- racorduri cu ştift; 4-valvă electromagnetică; 5-manta de termostatare; 6-racorduri cu ştift pentru agentul termic; A-electrod picurător de mercur; B-electrod auxiliar; C- electrod saturat de calomel; D-barbotor; E-piesă picurătoare; F- racord demontabil pentru agentul termic

Electrodul auxiliar este realizat dintr-o plăcuţă de platină a cărei terminaţie este sudată într-un tub de sticlă, prevăzut cu o porţiune cu ştift pentru a permite fixarea într-unul din racordurile detectorului (fig. 3B).

Potenţialul electrodului picurător este măsurat faţă de un electrod saturat de calomel (detalii constructive în fig. 3C), fiind amplasat de asemenea în detector prin unul din racordurile cu ştift de pe capacul acestuia. Conectarea acestuia în circuitul electric se realizează prin intermediul contactului de platină (a).

In vederea eliminării oxigenului solvit în soluţia supusă analizei, detectorul este prevăzut cu un barbotor, a cărui construcţie este prezentată în figura 3D Această construcţie, prin intermediul unei închideri hidraulice, permite izolarea soluţiei analizate de mediul exterior. Barbotorul la partea superioară se conectează la reductorul unei butelii de gaz inert (azot, argon) prin intermediul unei valve electromagnetice. Lungimea barbotorului se alege astfel, încât să ajungă până la baza celulei electrochimice în vederea eliminării totale a gazelor solvite, precum şi a gradienţilor de concentraţie.

Introducerea probelor de apă, a soluţiilor şi reactivilor necesari analizei se face prin intermediul unei piese picurătoare prevăzută cu mai multe ştuţuri, a cărei construcţie este prezentată în figura 3E. Destinaţia fiecărui ştuţ este făcută pe baza unor consideraţii tehnologice în ordinea amplasării acestora astfel încât fluidele, pe parcursul, lor spală celelalte ştuţuri de urmele de substanţă, pentru care au fost destinate.

La partea inferioară, celula detectorul este prevăzută cu o valvă electromagnetică (4), care permite evacuarea conţinutului după analiză.

Cum la baza metodelor polarografice de analiză stă fenomenul de difuzie, care este puternic influenţat de temperatură, se impune termostatarea detectorului la temperatura camerei prin circularea unui agent termic furnizat de un termostat. Pentru termostatarea detectorului, acesta a fost prevăzut cu o manta (5), cu racorduri cu ştift (6), la care se montează cu ajutorul pieselor F, furtunul prin care circulă agentul termic.

Blocul de prelucrare a semnalelor analogice aferente detectorului polarografic, este format din următoarele trei module principale:

- modulul de măsurare a tensiunii;
- modulul repetor de tensiune (adaptor de impedanţă);
- modulul de măsurare a curentului.

Conexiunile dintre module şi detector sunt prezentate în schema-bloc din figura 4.

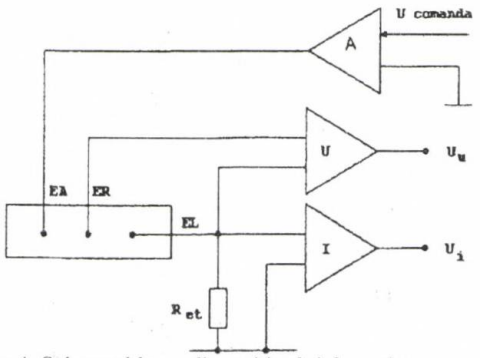


Fig.4. Schema-bloc a dispozitivului de prelucrare a semnalelor analogice aferente detectorului polarografic EL - electrod picurător de mercur ; EA - electrod auxiliar; ER - electrod de referință; U - modulul de măsurare a tensiunii; I- modulul de măsurare a curentului; A- modulul adaptor de impedanță (repetor de tensiune); Ret- rezistor etalon

1. Modulul de măsurare a curentului conține un convertor clasic curent-tensiune, realizat prin intermediul unui rezistor de precizie *Ret* și un circuit de amplificare în două cascade, realizat cu amplificatoare operaționale de instrumentație.

Factorul de amplificare al primului amplificator operațional se modifică în funcție de valoarea curentului măsurat. Aceasta se realizează prin selectarea rezistorului din bucla de amplificare cu ajutorul unui comutator electronic [5].

După amplificarea din prima cascadă, semnalul analogic suferă o a doua amplificare, însoțită de o filtrare a zgomotului. Acest fapt se realizează prin conectarea unui condensator în bucla de reacție a celui de al doilea amplificator operațional. Filtrul realizat are o bandă de trecere variabilă în funcție de capacitatea condensatorului conectat în bucla de reacție, printr-un comutator electronic sau manual, reglând astfel dampingul de înregistrare. S-au ales cinci game de amortizare a oscilațiilor, realizate cu condensatoare având următoarele valori ale capacității în ordinea amortizării realizate :

$$C_1 = 0.1\ \mu F,\ C_2 = 0.47\ \mu F,\ C_3 = 1\ \mu F,\ C_4 = 4.7\ \mu F,\ C_5 = 10\ \mu F$$

Ambele circuite sunt prevăzute cu sisteme clasice de reglare a curentului de offset, operație care se face la punerea în funcțiune a modulului și se verifică periodic.

Pentru a ușura "aducerea la zero" a amplificatorului (cu intrările scurtcircuitate la masă) s-a prevăzut un potențiometru helicoidal montat pe carcasa modulului. Prin intermediul acestuia se aplică o tensiune (pozitivă sau negativă) pe intrarea neinversoare a ultimului amplificator operațional, ceea ce permite efectuarea reglării din exterior.

2. Modulul de măsurare a tensiunii este un amplificator conectat în mod diferențial între electrodul de lucru și cel de referință. Acesta trebuie să măsoare tensiunea electromotoare a pilei electrochimice astfel formate între cei doi electrozi, fără a modifica valoarea acesteia prin șuntare. In acest scop s-a impus folosirea în prima cascadă a unui amplificator operațional cu impedanță mare de intrare. In cea de a doua cascadă circuitul de amplificare este similar celui descris [6].

3. Modulul repetor de tensiune este realizat pe baza unui amplificator operațional cu amplificare unitară, având rolul de a adapta impendanța mică a detectorului la impendanța relativ mare a convertorului numeric-analogic.

Interfațarea sistem - calculator s-a realizat cu o interfață paralelă formată dintr-o serie de registre programabile, fiind împărțită în următoarele părți funcționale: comparator de adrese; decodificator de adrese; registru de comenzi; registre tampon (buffer); multiplexor de date.

Interfața elaborată se conectează la slotul de extensie (tip ISA) a magistralei calculatorului IBM PC (XT/AT) indiferent de tipul procesorului și are următoarea structură: magistrala de date bidirecțională de 16 biți; magistrala de adrese de 3 biți; semnale de comandă.

Conversia semnalului analogic în semnal digital și invers se realizează prin intermediul unui convertor analog numeric și respectiv a unui convertor numeric analogic, ambele pe 12 biți, prin metoda aproximărilor succesive.

In locul blocului de interfațare sistem - calculator și conversie analog- numerică, respectiv numeric-analogică, realizat se poate folosi o cartelă de achiziții de date profesională, echipată cu convertoare rapide cu o rezoluție de 12 biți, având două canale de intrare analogice și un canal de ieșire analogic, în domeniul de tensiune ±5 V [7].

B. Modul de lucru

Se încarcă de fiecare dată același volum de fluid (5mL) în detector pentru fiecare analiză, apoi se injectează un volum determinat de probă cu ajutotul unor micropipete. Amestecul obținut în celula electrochimică de analiză este termostatat pe o durată de timp τ, când se realizează și barbotarea unui gaz inert în vederea eliminării oxigenului și formarea unei atmosfere inerte.

In vederea efectuării analizei în detector sunt alimentate și, respectiv, dozate următoarele soluții:

1) soluție tampon cu conținut constant de electrolit suport (~30g/L KCl);
2) alcool etilic;
3) soluție reactiv (aldehidă) ;
4) proba (soluție etalon).

In vederea transformării grupei amino nesubstituite într-o grupă iminică polarografic activă (reacția 1), s-au testat mai multe aldehide aromatice dintre care aldehida salicilică a dat cele mai bune rezultate [8].

Celula detectorului polarografic a sistemului realizat trebuie spălată cu un flux de acetonă (alcool) și apă distilată după fiecare analiză.

C. Soluții standard de etaloane și reactivi

In cadrul determinărilor polarografice s-au folosit o serie de soluții etalon preparate după cum urmează:

1. Soluția standard de N,N-dimetil-*p*-fenilendiamină 10^{-2} M a fost obținută prin cântărire la balanța analitică a unei cantități de N,N-dimetil-*p*-fenilendiamină clorhidrat și dizolvarea acesteia într-o soluție alcoolică (60% alcool etilic și 40% apă). Alcoolul etilic a fost de puritate avansată (PA), iar apa a fost proaspăt bidistilată, după care în aceasta s-a barbotat timp de 30 min. azot în prealabil trecut printr-o soluție de pirogalol.

2. Soluția standard de aldehidă salicilică 10% s-a obținut prin aducere la flacon cotat cu propanol a unei mase de aldehidă salicilică (PA), cântărită la balanța analitică.

3. Soluțiile tampon folosite pentru menținerea constantă a *p*H-ului soluției supuse analizei s-au preparat conform metodei Robinson - Britton [9]. Pentru a realiza o tărie ionică constantă la soluțiile tampon s-a adăugat o cantitate de clorură de potasiu, care joacă și rol de electrolit indiferent în procesul electrochimic de analiză.

Determinarea condițiilor experimentale optime

In ideea de a găsi condițiile experimentale utilizabile și pentru o instrumentație clasică, în prezenta lucrare nu s-au exploatat toate posibilitățile instrumentației realizate prin polarografie neconvențională, chiar dacă se realizează astfel un compromis referitor la sensibilitate.

Prin determinarea condițiilor experimentale optime s-a aplicat un procedeu de optimizare experimentală, în care efectuarea experimentelor s-a făcut conform metodei variației succesive a variabilelor [10], cu precizarea că răspunsul sistemului a fost determinat experimental prin compararea undelor polarografice obținute (înălțime și formă), corespunzătoare fiecărei valori a concentrației. Pe baza unor teste preliminare realizate în diferite condiții s-a constatat că următoarele variabile au influență semnificativă:

- compoziția sistemului (raportul - tampon : alcool : aldehidă);
- *p*H-ul soluției tampon;
- concentrația probei de N,N-dimetil-*p*-fenilendiamină.

Ultima variabilă (concentrația probei) este supusă unei restricții prin care aceasta poate varia doar în domemiul (1-9) 10^{-4} M . In acest scop s-a preparat o soluție etalon, care s-a adăugat în volume de câte 0,1 mL la volumul de 5 mL al soluției încărcată inițial în detector, acoperind întregul domeniul de concentrație impus. Astfel, pentru fiecare 0,1 mL adăugați s-a obținut în sistem o nouă concentrație c_1(1x 0,1), c_2 (2x 0,1), c_3 (3x 0,1), c_4 (4x 0,1), c_5(5x 0,1).

*p*H-ul sistemului a fost modificat în domeniul 2,05 - 8 prin folosirea unui set de cinci soluții tampon cu următoarele valori: 2,05; 2,8; 4; 5,15; 8.

Compoziția sistemului este formată din 10 p (părți) combinate în diferite rapoarte de soluție tampon, alcool, aldehidă salicilică. O parte revine unui volum de 0,5 mL corespunzător la a 10-a parte din volumul soluției încărcate în detector (5 mL).

De asemenea, pe baza unor teste s-a ajuns la concluzia că toți ceilalți factori trebuie menținuți constanți pentru formarea unei unde polarografice bielectronice bine definite:

Domeniul de potențial	0,5 - 1,3 V (ESC)
Domeniul de curent	0,0 - 2.5 mA
Viteza de baleiere a potențialului	10 mV/s
Timpul de picurare	0,5 s
Înălțimea coloanei de mercur	55 cm
Temperatura	20°C
Timp de barbotare azot și termostatare	3 min
Damping (corespunzător la capacitatea)	0,47 μF

Conform metodologiei, fiecare din cele trei variabile cu influență semnificativă au fost modificate pe rând, în condițiile păstrării celorlalte la valori constante.

In prima etapă s-a ales ca punct de plecare centrul domeniului de compoziție corespunzător unui raport de 5 p fază anorganică / 5 p fază organică (în care 2 p alcool + 3 p aldehidă sau 3 p alcool + 2 p aldehidă). Plecând din acest punct s-a modificat *p*H-ul în domeniul 2,05 - 8 pentru tot domeniul de concetrație c_1 - c_5. O parte din curbele obținute sunt prezentate în figurile 5-9.

Din aceste curbe se poate observa că unda polarografică cea mai bine definită se obține la *p*H=2,8, iar pe măsură ce valoarea acestuia crește, unda se distorsionează, având o înălțime din ce în ce mai mică. Acest fapt este prezentat și în figura 10, care furnizează o imagine globală asupra întregului domeniu de *p*H studiat (2,05 - 8) pentru cele 5 concentrații de soluții standard, la o compoziție a sistemului (raport – tampon : alcool : aldehidă) = 5 : 3 : 2. Se observă, de asemenea, că la valori ale *p*H-ului mai mici de 2,8, înălțimea undei polarografice scade.

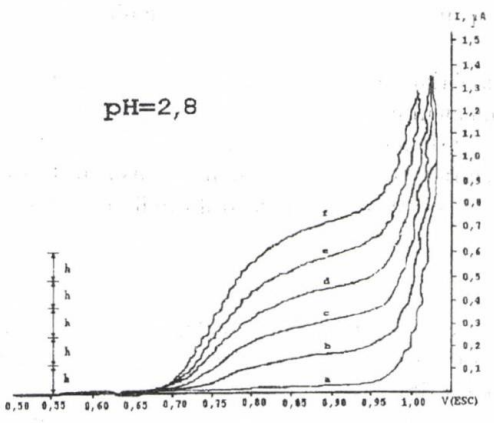


Fig. 5. Curbe polarografice înregistrate pentru N,N-dimetil *p*-fenilendiamină la diferite volume de soluție etalon, corespunzătoare la c_1-c_5. a-5mL soluție fond electrolitic; b-0,1 mL 10^{-2} M; c-0,2 mL 10^{-2}M; d-0,3 mL 10^{-2}M; e-0,4mL 10^{-2}; f-0,5 mL 10^{-2} M

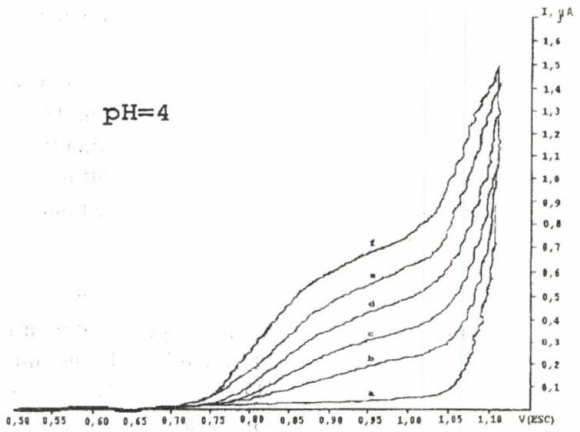


Fig. 6. Curbe polarografice înregistrate pentru N-N-dimetil *p*-fenilendiamină la diferite volume de soluție etalon corespunzătoare la c_1-c_5. a-5mL soluție fond electrolitic; b-0,1 mL 10^{-2} M; c-0,2 mL 10^{-2}M; d-0,3 mL 10^{-2}M; e-0,4mL 10^{-2}; f-0,5 mL 10^{-2} M

In cea de a doua etapă s-a păstrat constantă valoarea *p*H-ului =2,8 și s-a modificat compoziția sistemului, făcându-se experimente numai la mijlocul fiecărui domeniu (tabelele 1-3) corespunzător concentrațiilor c_2, c_3, c_4 din interiorul domeniului de concentrație a probei. Această alegere s-a făcut în ideea de a reduce numărul experimentelor și de a găsi o compoziție care să satisfacă întregul domeniu de concentrație, fără a altera prea mult sensibilitatea (înalțimea treptei polarografice) la valorile inferioare și superioare ale domeniului de concentrație.

Rezultatele considerate optime în cea de a doua etapă de optimizare sunt prezentate în tabelul 4.

Se observă că la o compoziție a sistemului – tampon : alcool : aldehidă = 3 :3 : 4, se obține o undă polarografică proporțională cu concentrația pentru tot domeniul de variație al acesteia (c_2, c_3, c_4). De asemenea la această compoziție a sistemului se obține o valoare maximă a curentului numai pentru c_2. S-a considerat drept compoziție optimă cea menționată pentru că astfel se realizează un compromis între sensibilitate (valoarea maximă a curentului corespunzătoare aceleiași concentrații) și proporționalitate (variația proporțională a curentului cu concentrația), valabil pentru tot domeniul de concentrație.

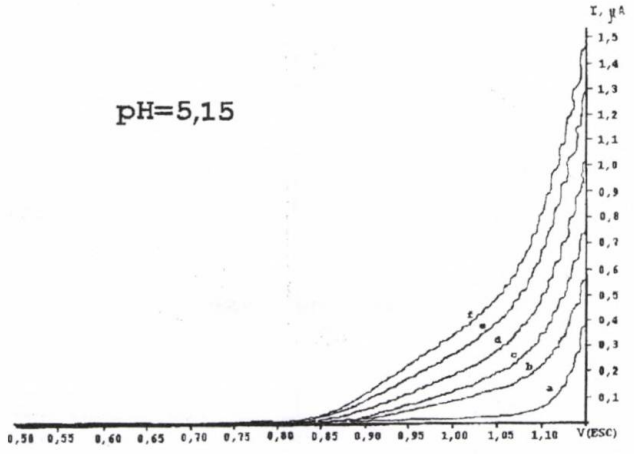


Fig. 7. Curbe polarografice înregistrate pentru N-N-dimetil *p*-fenilendiamină la diferite volume de soluție etalon, corespunzătoare la c_1-c_5. a-5mL soluție fond electrolitic; b-0,1 mL 10^{-2} M; c-0,2 mL 10^{-2}M; d-0,3 mL 10^{-2}M; e-0,4mL 10^{-2}; f-0,5 mL 10^{-2} M

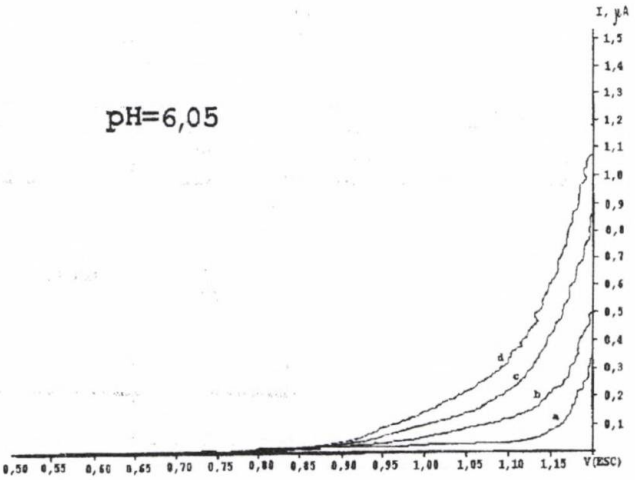


Fig. 8. Curbe polarografice înregistrate pentru N-N-dimetil *p*-fenilendiamină la diferite volume de soluție etalon, corespunzătoare la c_1-c_5. a-5mL soluție fond electrolitic; b-0,1 mL 10^{-2} M; c-0,2 mL 10^{-2}M; d-0,3 mL 10^{-2}M; e-0,4mL 10^{-2}; f-0,5 mL 10^{-2} M

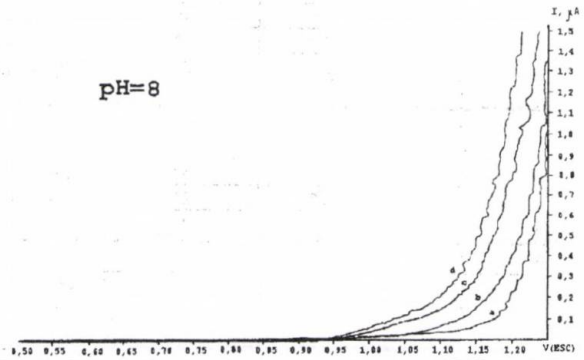


Fig. 9. Curbe polarografice înregistrate pentru N-N-dimetil *p*-fenilendiamină la diferite volume de soluție etalon, corespunzătoare la c_1-c_5. a-5mL soluție fond electrolitic; b-0,1 mL 10^{-2} M; c-0,2 mL 10^{-2}M; d-0,3 mL 10^{-2}M

Acest fapt este ilustrat mai clar în figura 11 în care se poate observa influența concentrației de aldehidă salicilică asupra înălțimii undei polarografice (proporțională cu valoarea curentului), pentru diferite concentrații la o valoare constantă a soluției tampon (3p.).

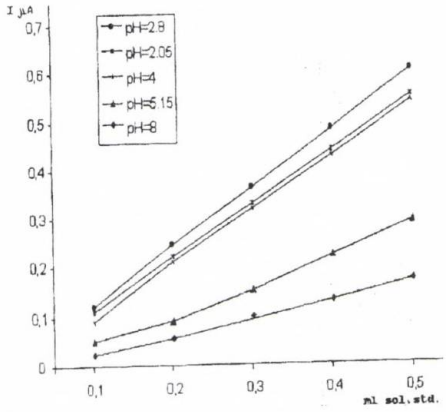


Fig.10. Dependența curentului limită de difuzie în funcție de concentrație la determinarea polarografică a N,N-dimetil-*p*-fenilendiaminei

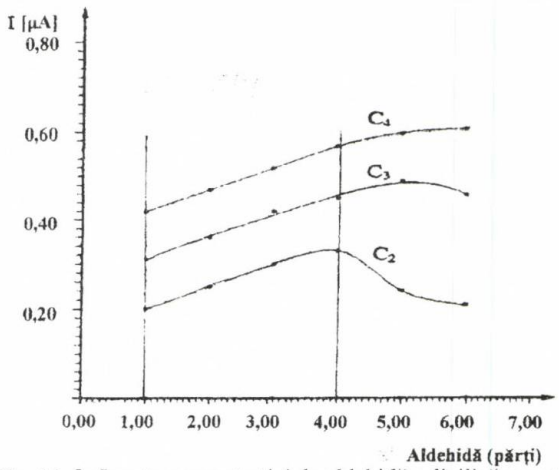


Fig. 11. Influența concentrației de aldehidă salicilică asupra înălțimii undei polarografice la determinarea polarografică N,N-dimetil-*p*-fenilendiaminei

Tabelul 1

REZULTATELE EXPERIMENTĂRILOR ÎN CEA DE-A DOUA ETAPĂ DE OPTIMIZARE CORESPUNZĂTOARE LA CONCENTRAȚIA c_2 A PROBEI

Cprobei	pH	Tampon (părți)	Alcool (părți)	Aldehida (părți)	Rezultate
c_2	2.8	1	1	8	Capacitate insuficientă de tamponare
		1	2	7	
		1	3	6	
		1*	4*	5*	
		1*	5*	4*	
		1	6	3	
		1	7	2	
		1	8	1	
c_2	2.8	2	1	7	Capacitate insuficientă de tamponare
		2	2	6	
		2	3	5	
		2*	4*	4*	
		2	5	3	
		2	6	2	
		2	7	1	
c_2	2.8	3	1	6	Înălțime mai mică I=0.24 μA Înălțime maximă I= 0.33 μA Înălțime mai mică I=0.30 μA Înălțime mai mică I= 0.25μA
		3*	2*	5*	
		3*	3*	4*	
		3*	4*	3*	
		3*	5*	2*	
		3	6	1	
c_2	2.8	4	1	5	Înălțime mai mică I=0.31 μA Înălțime mai mică I=0.29 μA Înălțime mai mică I=0.22 μA
		4*	2*	4*	
		4*	3*	3*	
		4*	4*	2*	
		4	5	1	
c_2	2.8	5	1	4	Înălțime mai mică I=0.24 μA Înălțime mai mică I=0.21 μA
		5*	2*	3*	
		5*	3*	2*	
		5	4	1	
c_2	2.8	6	1	3	Maxime polarografice. Fenomene de adsorbție. Damping mărit.
		6*	2*	2*	
		6	3	1	
c_2	2.8	7*	1*	2*	Curent excesiv.
		7*	2*	1*	
c_2	2.8	8*	1*	1*	Curent excesiv.

Tabelul 2

REZULTATELE EXPERIMENTĂRILOR ÎN CEA DE-A DOUA ETAPĂ DE OPTIMIZARE CORESPUNZĂTOARE LA CONCENTRAȚIA c_3 A PROBEI

Cprobei	pH	Tampon (părți)	Alcool (părți)	Aldehida (părți)	Rezultate
c_3	2.8	1	1	8	Capacitate insuficientă de tamponare
		1	2	7	
		1	3	6	
		1*	4*	5*	
		1	5	4	
		1	6	3	
		1	7	2	
		1	8	1	
c_3	2.8	2	1	7	Capacitate insuficientă de tamponare
		2	2	6	
		2	3	5	
		2*	4*	4*	
		2	5	3	
		2	6	2	
		2	7	1	
c_3	2.8	3	1	6	Înălțime maximă I=0.49 μA Înălțime mai mică I=0.45 μA Înălțime mai mică I=0.42 μA Înălțime mai mică I=0.36 μA
		3*	2*	5*	
		3*	3*	4*	
		3*	4*	3*	
		3*	5*	2*	
		3	6	1	
c_3	2.8	4	1	5	Înălțime mai mică I=0.43 μA Înălțime mai mică I=0.41 μA Înălțime mai mică I=0.34 μA
		4*	2*	4*	
		4*	3*	3*	
		4*	4*	2*	
		4	5	1	
c_3	2.8	5	1	4	Înălțime mai mică I=0.36 μA Înălțime mai mică I=0 33 μA
		5*	2*	3*	
		5*	3*	2*	
		5	4	1	
c_3	2.8	6	1	3	Maxime polarografice. Fenomene de adsorbție. Damping mărit.
		6*	2*	2*	
		6	3	1	
c_3	2.8	7	1	2	Curent excesiv.
		7	2	1	
c_3	2.8	8	1	1	Curent excesiv.

In cea de-a treia etapă de optimizare s-a plecat de la compoziția sistemului găsită în etapa precedentă (3: 3: 4) și s-a modificat din nou *p*H-ul în domeniul 2,05-8 pentru toate concentrațiile c_1 - c_5. Pentru că prin modificarea succesivă a variabilelor nu s-a mai obținut nici o ameliorare în sensul urmărit, s-a considerat atins optimul.

Condițiile experimentale optime la determinarea polarografică a N,N-dimetil-*p*- fenilendiaminei, pentru care se obține o undă bine definită, cu înălțime maximă, sunt următoarele:

- *p*H = 2.8
- Compoziția sistemului (raport – tampon : alcool : aldehidă) = 3 : 3 : 4
- Domeniul de potențial 0,5 - 1,3V (ESC)
- Domeniul de curent 0,0 - 2,5 mA
- Viteza de baleiere a potențialului 10 mV/s
- Timpul de picurare 0,5 s
- Înălțimea coloanei de mercur 55 cm
- Temperatura 20°C
- Damping (corespunzător la capacitatea) 0,47 mF
- Timp de barbotare azot și termostatare 3 min

In condițiile experimentale determinate se obține o bună proporționalitate între înălțimea treptelor polarografice și concentrațiile standard, ceea ce permite din punct de vedere analitic obținerea unei drepte de calibrare (fig.10). In cazul probelor cu o matrice complexă, care poate genera interferențe, se recomandă aplicarea metodei adițiilor standard [2].

Tabelul 3

REZULTATELE EXPERIMENTĂRILOR ÎN CEA DE-A DOUA ETAPĂ DE OPTIMIZARE CORESPUNZĂTOARE LA CONCENTRAȚIA c_4 A PROBEI

Cprobei	pH	Tampon (părți)	Alcool (părți)	Aldehidă (părți)	Rezultate
c_4	2.8	1	1	8	Capacitate insuficientă de tamponare
		1	2	7	
		1	3	6	
		1	4	5	
		1	5	4	
		1	6	3	
		1	7	2	
		1	8	1	
c_4	2.8	2	1	7	Capacitate insuficientă de tamponare
		2	2	6	
		2	3	5	
		2	4	4	
		2	5	3	
		2	6	2	
		2	7	1	
c_4	2.8	3*	1*	6*	Înălțime maximă I=0.61 μA
		3*	2*	5*	Înălțime mai mică I=0.60 μA
		3*	3*	4*	Înălțime mai mică I=0.57 μA
		3*	4*	3*	Înălțime mai mică I=0.52 μA
		3*	5*	2*	Înălțime mai mică I=0.47 μA
		3	6	1	
c_4	2.8	4*	1*	5*	Înălțime mai mică I=0.60 μA
		4*	2*	4*	Înălțime mai mică I=0.58 μA
		4 *	3*	3*	Înălțime mai mică I=0.51 μA
		4*	4*	2*	Înălțime mai mică I=0.46 μA
		4	5	1	
c_4	2.8	5	1	4	Înălțime mai mică I=0.48 μA
		5*	2*	3*	Înălțime mai mică I=0.45 μA
		5*	3*	2*	
		5	4	1	
c_4	2.8	6	1	3	Fenomene de adsorbție. Damping mărit.
		6*	2*	2*	
		6	3	1	
c_4	2.8	7	1	2	Curent excesiv.
		7	2	1	
c_4	2.8	8	1	1	Curent excesiv.

Tabelul 4

REZULTATELE EXPERIMENTĂRILOR ÎN CEA DE-A DOUA ETAPĂ DE OPTIMIZARE CORESPUNZĂTOARE LA CONCENTRAȚIA c_3 A PROBEI

Compoziție tampon:alcool:aldehidă	pH	Concentrație probă	Rezultate
3 : 3 : 4	2.8	c_2	Înălțime maximă și proporțională
3 : 3 : 4	2.8	c_3	Înălțime mai mică dar proporțională
3 : 3 : 4	2.8	c_4	Înălțime mai mică dar proporțională

Rezultatele considerate optime în cea dea doua etapă de optimizare sunt prezentate în tabelul 4.

Concluzii

Prin optimizarea performanțelor analitice s-a avut în vedere atât alegerea instumentației și a elementelor constructive specifice unui detector polarografic (realizat pe baza unui senzor amperometric - electrodul picurător de mercur,) cât și determinarea condițiilor experimentale, care să conducă la obținerea unei unde polarografice bine definite, având înălțimea maximă (sensibilitatea maximă) pentru domeniul de concentrație (1-9)10^{-4} M al N,N-dimetil-*p*-fenilendiaminei .

In contextul satisfacerii primei cerințe s-a conceput o instalație computerizată, care permite îmbunătățirea prelucrării în timp real a semnalelor senzoriale, culese de la un detector polarografic, ale cărui elemente constructive au fost astfel proiectate, încât să permită asigurarea condițiilor optime de

funcționare. Condițiile experimentale determinate pentru domeniul de concentrație menționat prezintă interes și în cazul folosirii unei instrumentații clasice.

Metodologia prezentată în lucrare, chiar dacă folosește o instrumentație complexă, permite dozarea unor substanțe deosebit de instabile, cu o astfel de sensibilitate, care satisface necesitățile curente, având în varianta prezentată (polarografie convențională) o limită de detecție superioară metodelor gravimetrice [8] și comparabilă cu cele spectrofotometrice [1] pentru clasa fenilendiaminelor.

Comparativ cu ultimele două metode, cea propusă de autori prezintă avantajul că evită degradarea probei și permite dozarea acesteia în prezența altor componenți colorați.

Bibliografie

1. SURPĂȚEANU M., GĂBURICI M., SURPĂȚEANU GH. și BEJAN D.,Rev. Roum. Chim., vol. **39**, nr. 6, 1994
2. DĂNEȚ A.P., "Metode automate de analiză în flux", Tipografia Universității București, 1992
3. DĂNEȚ A.P. și CHEREGI M., Rev. Chim. (București) , **45**, nr.7, 1994
4. CANETE F., RIOS A., LUQUEDE CASTRO M.D., VALCAREGEL M., "Flow-Injection Cyclic Voltammetry", Elsevier Science Publishers B.V.,1988
5. BOOMAN GLENN L. și Holbrook Wayne B., Analytical Chemistry, **35**, nr.12, 1963
6. SCHWARTZ W.M. și SHAIN I., Analytical Chemistry, .**35**, nr.12, 1963
7. CARDWELL T.J., CATTRALL R.W. și HAUSER P.S., A multi-ion sensor cell and data-acquisition system for flow injection analysis, Elsevier Science Publishers B.V., 1988
8. SIGGIO S. și HANNA J.G., Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, Wiley- interscience, Publ. New York, 1972
9. COCH FRUGONI J.A. Gazz.Chim. Ital.,**87**, 1957
10. CURIEVICI I., "Optimizări în industria chimică", Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1980

Intrat în redacție: 18.02.1998

EDIȚIA a III-a

Simpozionul Internațional

"ȘTIINȚA, TEHNICA ȘI ARTA CONSERVĂRII ȘI RESTAURĂRII PATRIMONIULUI CULTURAL"

3 - 6 august 1998,

Centrul Mitropolitan de Cercetări TABOR - Iași

Aflat la a treia ediție, Simpozionul Internațional **"ȘTIINȚA, TEHNICA ȘI ARTA CONSERVĂRII ȘI RESTAURĂRII PATRIMONIULUI CULTURAL"** organizat de Centrul Mitropolitan de Cercetări T.A.B.O.R. - Iași, în colaborare cu Direcția Muzeelor și Colecțiilor din cadrul Ministerului Culturii, s-a desfășurat pe parcursul a trei zile.

În cadrul celor trei zile de conferințe susținute pe șapte secțiuni s-au prezentat 106 lucrări științifice, elaborate de către 122 specialiști din rețeaua Ministerului Culturii, din cercetarea științifică și din învățământul superior de specialitate.

La acest simpozion au prezentat o serie de conferințe specialiști de marcă din străinătate, din cadrul unor instituții cu tradiție în domeniul patrimoniului cultural (Institutul Olandez pentru Bunuri de Patrimoniu din Amsterdam, Institutul de Restaurare Roma - Italia, Institutul Politehnic Valencia - Spania, Academia de Belle Arte Lausanne - Elveția, UNESCO, Japan Project 536 - Austria și alții).

Scopul manifestărilor prilejuite de acest simpozion s-a concretizat în valorificarea rezultatelor experimentale obținute de specialiștii din domeniul conservării și restaurării patrimoniului cultural, realizarea unui schimb util de informații, conturarea perspectivelor de colaborare, elaborarea unor direcții de activitate și altele.

De asemenea, cu această ocazie s-a realizat o mai bună cunoaștere între sistemul nou creat în activitatea didactică și de cercetare universitară în domeniul patrimoniului cultural și activitatea practică de conservare și restaurare, promovată de specialiștii din rețeaua Ministerului Culturii.

Cu ocazia Simpozionului s-a evidențiat nivelul și importanța activităților de cercetare și expertizare științifică a patrimoniului cultural, dezvoltare în cadrul Centrului Mitropolitan de Cercetări TABOR - prima platformă pilot de implementare a cercetarilor științifice universitare interdisciplinare în domeniul patrimoniului cultural artistic.

Ing. Dragoș Cudelcu

CONSTANTIN LUCA
IRINA CRINA ANCA SANDU

Cercetări privind influența solvenților utilizați în procesele de conservare activă asupra suporturilor picturilor vechi cu straturi de preparație

II. Deplasarea echilibrului hidric al suporturilor vechi din lemn moale

C.Z.: 66.062.818

The paper deals with the experimental data concerning the influence of some organic solvents - alcohols and hydrocarbons - used in the active conservation processes of the wooden support from the structure of the ancient paintings with preparation layers and of other object of cultural heritage made from old polychromic wood. On the base of the chemical analysis, IR spectroscopy and derivatography data, presented in a previous note and related with the data concerning the adsorption - desorption processes in the vapour and in liquid phases, the hydric equilibrium displacement fields for the old supports made from soft wood (lime-tree and poplar) were established.

În tehnicile vechi tradiționale românești pentru picturi pe suporturi din lemn, având straturi de preparație, s-a utilizat foarte des lemn de tei, plop sau brad și, mai rar, de cireș, fag, stejar, paltin, ulm sau molid.

Suporturile din lemn, ca orice material organic, datorită neomogenității structurii lor în faza de volum, prezintă un domeniu specific, destul de larg și complex, de variație a echilibrului hidric, care este dependent de o serie de *factori exogeni* (factorii de mediu) și de diverse intervenții de conservare și restaurare. Specificitatea și complexitatea acestui domeniu sunt determinate de *factorii endogeni* (natura și compoziția chimică, structura lemnului, respectiv specia, vârsta arborelui, vechimea lemnului, durata de depozitare, perioada de tăiere, modul de debitare, tehnologia și condițiile de prelucrare, tehnologia de punere în operă și altele).

Conform figurii 1, limitele umidităților atinse în procesele de sorbție a apei din faza de vapori (U^s_{max}) și de sorbție (U^d_{min}) după imersia până la limita de umectare cu apă ($U_u = U^d_{max}$) formează domeniul de variație al echilibrului hidric ($\Delta U = U^d_{min} - U^s_{max}$).

Acest domeniu depinde atât de factorii meteoclimatici, cât și de factorii fizico-chimici și biotici ce afectează suportul respectiv.

Solvenții utilizați în procesele de conservare-restaurare, ca atare (ca dizolvanți sau diluanți), sau sub formă matricială (medii de dispersie), în funcție de activitatea lor acido-bazică Lewis (exprimată prin numeroase acceptoare Gutmann), constanta dielectrică și solubilitatea față de apă, produc modificări structurale și deplasări specifice asupra domeniului normal de variație al echilibrului hidric, care pot avea efecte destructuve asupra unor componente structurale ale lemnului tratat. Cunoașterea mecanismului lor de acțiune permite stabilirea și realizarea condițiilor optime de conformare (condiții de normalitate) și evidențierea criteriilor și principiilor de compatibilitate.

Prof. dr. LUCA, C., Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, Facultatea de Chimie Industrială și conservator-restaurator IRINA CRINA ANCA SANDU, Centrul Mitropolitan de Cercetări TABOR Iași

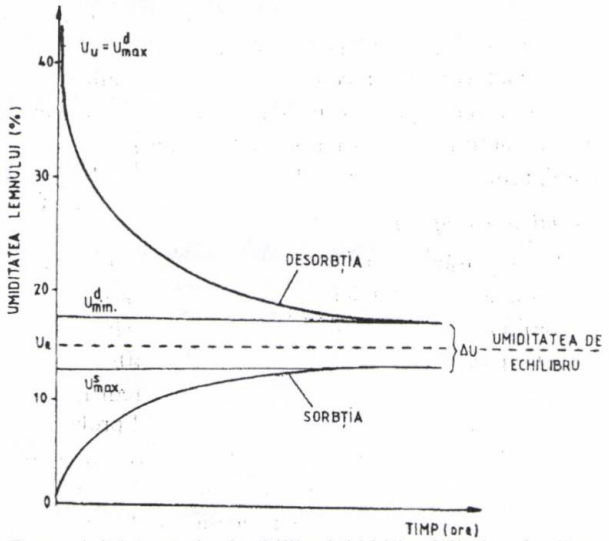


Fig. 1. Domeniul de variație al echilibrului hidric, delimitat de către curbele de sorbție a apei din faza de volum a probei și de desorbție după imersia în apă până la limita de umectare

Tabelul 1

CARACTERISTICILE DENDROCRONOLOGICE ALE PROBELOR DE LEMN [8]

Caracteristica	Probe de tei nou	Probe de tei vechi	Probe de plop nou	Probe de plop vechi
Vârsta arborelui, ani	22	45	19	32
Vechimea lemnului, ani	3	85	4	95

Oricare ar fi solventul, unii autori [1-7] consideră că nivelul punctului de saturație al fibrei este influențat mai mult de natura și de conținutul de substanțe chimice al lemnului, decât de specie și de structura sa. Lucru în parte adevărat, deoarece aceste substanțe sunt dispuse (dispersate) în spațiile intermicelare ale membranelor celulare, blocând zonele capilare și grupele hidroxilice marginale (suprafețele interioare), micșorând astfel sorbția moleculară și capilară. Capacitatea de retenție a solvenților și modificările structurale pe care care le produc conduc la deplasarea limitelor domeniului normal de variație a echilibrului hidric spre valori coborâte, impuse pe de o parte și de procesele de hidrofobizare.

Lucrarea reprezintă o continuare a unei note precedente, în baza căreia se prezintă datele experimentale privind influența a două grupe de solvenți organici-alcooli și hidrocarburi - utilizați în procesele de conservare activă a suporturilor din lemn din structura picturilor vechi cu straturi de preparație și a altor obiecte de patrimoniu din lemn vechi policrom. Astfel, pe baza datelor de analiză chimică, derivatografie termică și spectroscopie IR, prezentate [8] și coroborate cu datele privind procesele de adsorbție-desorbție din fază de vapori și din lichid s-au stabilit domeniile de deplasare a echilibrului hidric normal pentru suporturile vechi din lemn moale (tei și plop).

Partea experimentală

Pentru experimentare s-au luat probe din lemn vechi de tei (Tilia cordata Mill), și de plop alb (Populus alba L.), fără urme de atac biotic, precum și probe din lemn nou-nativ, uscat (tabelul 1), care au fost caracterizate prin analiză chimică, derivatografie termică și spectroscopie IR, în vederea evidențierii influenței proceselor de îmbătrânire asupra caracteristicilor structurale și chimice ale probelor analizate, punându-se accent pe modificărilor suferite de domeniul normal de variație a echilibrului hidric.

În vederea determinării deplasării domeniului normal de variație al echilibrului hidric în procesele de conservare, prin utilizarea unor solvenți organici ca medii de dispersie sau dizolvanți, în studiu s-au luat două grupe de solvenți indigeni uzuali (folosiți în conservarea activă), după cum urmează:

- hidrocarburi (hexan, ciclohexan, heptan, izoheptan, octan, izooctan, benzen, toluen, xileni, white-spirit, petrol lampant sau kerosen, motorină și petrol roșu de Câmpeni);
- alcooli (metanol, etanol, propanol, izopropanol, butanol, izobutanol, alcool izoamilic, pentanol).

Determinarea domeniului normal de variație al echilibrului hidric

Pentru a evidenția efectul deplasării echilibrului hidric sub influența solvenților de către probele luate în studiu, a fost necesar mai întâi să se stabilească domeniul de variație normală al acestuia. În acest sens, s-a urmărit creșterea greutății în perioada de timp de 240-280 h, până la atingerea greutății constante (curba de sorbție), utilizând probe paralelipipedice cu dimensiunile 40x20x10 mm și greutatea cuprinsă între 3,6 și 4,2 g, prin adsorbția apei din fază de vapori, într-un sistem închis (exicator) cu umiditatea relativă controlată, 72-85%, la temperatura obișnuită a camerei. Inițial probele au fost uscate într-o etuvă cu autoreglare, la temperatura de 125°C, timp de 6-8 h (până la atingerea greutății constante).

Separat, aceleași probe au fost îmbibate prin imersie în apă, timp de 100-120 min, până la adsorbție constantă (determinată gravimetric). După scoterea din apă, acestea au fost șterse cu hârtie de filtru și li s-a determinat umiditatea inițială (de umectare). Apoi, s-a urmărit în timp de 240-480 h scăderea greutății probelor prin pierderea apei de umectare, până la atingerea echilibrului hidric normal (curba de desorbție), în condițiile umidității relative a aerului cuprinsă între 55-65% și într-un domeniu de temperatură cuprins între 18 și 22°C.

Zona cuprinsă pe ordonată între asimptotele la abscisă ale celor două curbe reprezintă *domeniul normal de variație a echilibrului hidric.*

Determinarea deplasării domeniului normal de variație a echilibrului hidric sub influența solvenților.

Probele cu domeniul normal de variație a echilibrului hidric, determinat ca mai sus, după o prealabilă cântărire, au fost imersate timp de 60-80 min, până la greutate constantă, în solvenții luați în studiu.

După imersie probele au fost șterse cu un tifon, cântărite și lăsate în atmosferă liberă. Din timp în timp acestea au fost cântărite, până la atingerea greutății constante. În continuare probele au fost imersate în apă, în timp de 120-150 min, până la greutate constantă (umiditatea de umectare) și apoi li s-a determinat în timp variația curbei de desorbție a apei în atmosferă liberă, la o umiditate relativă a aerului, cuprinsă între 55-60% și într-un domeniu de temperatură de 18-22°C.

În continuare, pe aceleași probe, în prealabil uscate într-o etuvă cu autoreglare la temperatura de 125°C, timp de 4-6 h (până la atingerea greutății constante), s-au determinat curbele de sorbție a vaporilor de apă, în intervalul de 120-240 h, utilizând același sistem închis cu o umiditate relativă de 72-85% (exicator cu umiditate controlată) la temperatura obișnuită a camerei.

În mod asemănător, zona din ordonată cuprinsă între asimptotele curbelor la abscisă va reprezenta un domeniu de variație a echilibrului hidric mult modificat.

În practica de conservare și restaurare interesează atât extensia (ΔU), cât și valorile domeniului de variație a echilibrului hidric (U_{max} la sorbție și U_{min} la desorbție). Acestea sunt dependente de specie, vârsta arborelului, vechimea lemnului și de natura tratamentelor aplicate pentru conservare. Umiditatea de echilibru, U_e, a unei probe de lemn luate în anumite condiții climatice se calculează cu formula:

$$U_e = 1/2\ (U^d_{min} + U^s_{max})$$

Rezultate și discuții

Analiza deplasării domeniului de variație a echilibrului hidric

Pe baza informațiilor din literatura de specialitate privind solvenții utilizați în procesele de conservare - restaurare a operelor de artă s-au luat în studiu cele două grupe de solvenți indigeni, indicate mai înainte, și anume: hidrocarburi și alcooli.

În tabelul 2 se prezintă principalele constante fizice ale acestor solvenți ce caracterizează comportarea lor specifică și care a permis realizarea orientativă a ordinii de testare pe probele supuse experimentării.

Dacă se analizează datele din figurile 2 și 3 se poate evidenția că, în urma proceselor de îmbătrânire, atât lemnul de tei, cât și cel de plop își mărește domeniul de variație a echilibrului hidric cu aproximativ 1,1%, respectiv 1,3%.

Tabelul 2

PRINCIPALELE CONSTANTE FIZICE ALE SOLVENȚILOR LUAȚI ÎN STUDIU

Solventul	Umflarea lemnului,%	Densitatea d^{20}_4, g/cm^3	Volumul molar, μ/d	Intensitatea acceptoare Gutmann, DN	Constanta dielectrică, ε	Solubilitatea în apă, %
apa	100,0	1,0	18	54,8	81,0	-
metanol	95,0	0,790	41,0	41,3	31,2-32,6	∞
etanol	83,0	0,830	58,0	37,1	24,3-25,7	∞
n-propanol	76	0,804	74,0	36,2	20,1	∞
izopropanol	82	0,7785	76,5	33,5	18,3	∞
n-butanol	67	0,804	92,1	29,6	17,1	6,8
izobutanol	72	0,808	91,6	26,3	2,8	10
alcool izoamilic	63	0,810	108,7	-	14,7	2,8
pentanol	54	0,817	107,8	24,1	12,6	1,3
ciclohexan	3,2	0,788	100,8	3,2	2,0	-
hexan	3,3	0,6594	103,06	0	1,9	0,014
heptan	3,3	0,684	145,0	0,8	1,7	0,05
octan	3,3	0,70283	162,5	1,4	-	0,01
izoheptan	3,4	0,6787	150,5	1,9	-	-
izooctan	3,4	0,6979	163,6	2,1	-	-
benzen	2,9	0,879	88,8	8,2	2,3	0,18
toluen	3,1	0,867	106,02	8,9	2,4	0,47
xileni	1,8	0,88-0,8642	122,7	9,1	2,38-2,57	greu solubil
petrol lampant (kerosen)	2,3	0,835	221,5-239,5	-	-	greu solubil
motorină	1,2	0,9513 (15°C)	220,8-254,4	-	-	greu solubil
petrol roșu de Câmpeni	1,6	0,864-0,923	-	-	-	greu solubil
white-spirit	3,0	-	-	-	-	greu solubil
benzină normală	3,2	0,695 (15°C)	143,8-172,6	-	-	greu solubil

*)Solubilități determinate la temperatura de 18°C

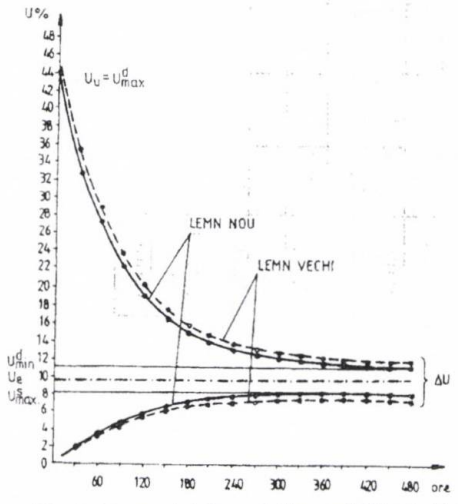


Fig. 2. Domeniul de variație a echilibrului hidric pentru lemnul de tei

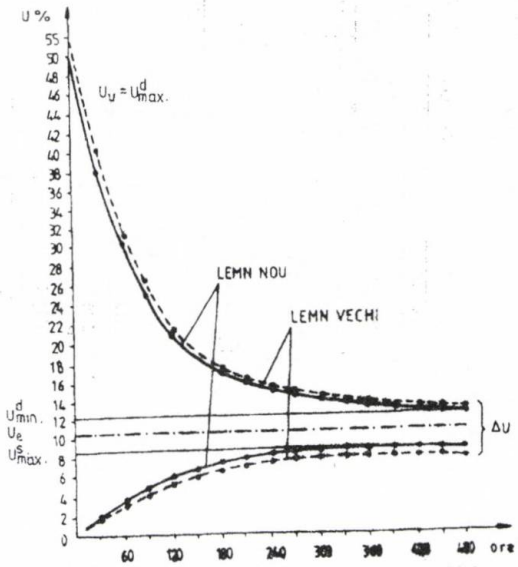


Fig. 3. Domeniul de variație a echilibrului hidric pentru lemnul de plop

Tabelul 3

DATE PRIVIND INFLUENȚA SOLVENȚILOR ASUPRA EXTENSIEI ȘI LIMITELOR DOMENIULUI DE VARIAȚIE AL ECHILIBRULUI HIDRIC

	Tei nou				Tei vechi				Plop nou				Plop vechi			
Solventul	U^s_{max}	U^d_{min}	ΔU	U^d_{max}	U^s_{max}	U^d_{min}	ΔU	U^d_{max}	U^s_{max}	U^d_{min}	ΔU	U^d_{max}	U^s_{max}	U^d_{min}	ΔU	U^d_{max}
apa	8,0	11,5	3,5	44,8	7,2	11,8	4,6	45,4	8,8	12,5	3,7	50	7,9	12,9	5	55
metanol	8,0	11,5	3,5	44,3	7,2	11,8	4,6	44,9	8,8	12,5	3,7	49,5	7,9	12,9	5	54,5
etanol	8,0	11,5	3,5	43,5	7,2	11,8	4,6	44,1	8,8	12,5	3,7	48,7	7,9	12,9	5	53,7
izo-propanol	7,8	11,4	3,6	42,0	7,0	11,7	4,7	42,6	8,7	12,4	3,7	47,2	7,8	12,8	5	52,2
propanol	7,6	11,3	3,7	41,4	6,8	11,6	4,8	42,0	8,6	12,3	3,7	46,6	7,7	12,7	5,0	50,4
izo-butanol	7,2	11,0	3,8	40,2	6,4	11,3	4,9	40,8	8,4	12,1	3,7	45,4	7,5	12,5	5,0	50,4
butanol	6,8	10,9	4,1	39,4	6,0	11,2	5,2	40,1	8,2	11,9	3,7	44,7	7,3	12,3	5,0	49,7
alcool izoamilic	6,4	10,6	4,2	38,0	5,6	10,9	5,3	38,6	7,9	11,6	3,7	43,2	7,0	12,0	5,0	48,2
pentanol	6,1	10,4	4,3	37,1	5,3	10,7	5,4	37,7	7,6	11,3	3,7	42,3	6,7	11,7	5,0	47,3
benzen	6,0	10,3	4,3	36	5,2	10,6	5,4	36,5	7,4	11,1	3,7	41,0	6,5	11,5	5,0	46,0
toluen	5,9	10,2	4,3	35	5,1	10,5	5,4	35,5	7,2	10,9	3,7	40,0	6,3	11,3	5,0	45,0
benzină normală	5,9	10,2	4,3	31	5,1	10,5	5,4	35,5	7,2	10,9	3,7	38,5	6,3	11,3	5,0	43,5
hexan	5,8	10,1	4,3	32	5,0	10,4	5,4	33,0	7,1	10,8	3,7	35,5	6,2	11,2	5,0	40,5
heptan	5,7	10,0	4,3	31	4,9	10,3	5,4	32,0	7,0	10,7	3,7	34,5	6,1	11,1	5,0	39,5
octan	5,6	9,9	4,3	30	4,8	10,2	5,4	31,0	6,9	10,6	3,7	33,5	6,0	11,0	5,0	38,5
white-spirit	5,5	9,8	4,3	29	4,7	10,1	5,4	30,0	6,8	10,5	3,7	32,5	5,9	10,9	5,0	37,5
ciclohexan	5,4	9,7	4,3	28	4,6	10,0	5,4	29,0	6,7	10,4	3,7	31,5	5,8	10,8	5,0	36,5
izo-heptan	5,3	9,6	4,3	27	4,5	9,9	5,4	28	6,6	10,5	3,9	30,5	5,7	10,7	5,0	35,5
izooctan	5,2	9,5	4,3	26	4,4	9,8	5,4	27	6,2	10,1	3,9	29,5	5,3	10,3	5,0	34,5
petrol roșu de Câmpeni	5,0	9,3	4,3	25	4,2	9,6	5,4	26	5,8	9,7	3,9	28,2	4,9	9,9	5,0	33,2
xileni	5,0	9,3	4,3	25	4,2	9,6	5,4	26	5,8	9,7	3,9	28,2	4,9	9,9	5,0	33,2
kerosen	4,8	9,1	4,3	24,0	4,0	9,4	5,4	25	5,5	9,4	3,9	26,5	4,6	9,6	5,0	31,5
motorină	4,2	8,5	4,3	22,5	3,6	9,0	5,4	23	4,8	8,7	3,9	24,0	4,5	9,5	5,0	29,0

Analizând deplasarea domeniului de variație a echilibrului hidric sub influența solvenților testați (tabelul 3) prin studiul proceselor de sobție-desorbție a apei se pot concluziona următoarele:

- valorile umidităților maxime atinse la sorbție (U^s_{max}), precum și valorile umidităților minime (U^d_{min}) atinse la desorbție scad progresiv atât la lemnul de tei, cât și la lemnul de plop, realizând următoarea serie de ordonare a solvenților după capacitatea lor de a deplasa domeniul normal de variație a echilibrului hidric: apa, metanol, etanol, izopropanol, propanol, izobutanol, alcool izoamilic, pentanol, benzen, toluen, benzină normală, hexan, heptan, octan, white-spirit, ciclohexan, izoheptan, izooctan, petrol roșu de Câmpeni, xileni, kerosen, motorină;

- valorile umidităților de umectare (U^d_{max}) variază respectând întocmai seria de mai sus, prezentând în ordonată o scădere mult mai accentuată decât umiditățile minime atinse la desorbție (U^d_{min});

- mărimea domeniului de variație a echilibrului hidric crește sensibil pentru tei, atât pentru lemnul nou, cât și pentru cel vechi, cu aproximativ 0,8%, în schimb lemnul de plop își păstrează extinderea domeniului, oricare ar fi solventul.

Concluzii

Lucrarea face parte dintr-un studiu mai amplu privind compatibilitatea solvenților indigeni, uzuali, utilizați ca medii de dispersie sau dizolvați în procesele de conservare activă, cu suporturile și materialele vechi din straturile picturale ale operelor de artă, care solicită intervenții de conservare-restaurare.

În studiu s-au folosit două tipuri de lemn: tei și plop, utilizate frecvent în confecționarea panourilor pentru diverse tablouri, binale, strane și a suporturilor pentru iconostase (catapetesme) ortodoxe.

Pe baza proceselor de sobție-desorbție, ținând cont de deplasarea domeniului normal de variație a echilibrului hidric, s-a realizat ordonarea solvenților indigeni testați pentru suporturile din tei și plop, în următoarea serie de compatibilitate: metanol, etanol, izopropanol, propanol, izobutanol, butanol, alcool izoamilic, pentanol, benzen, toluen, benzină normală, hexan, heptan, octan, white-spirit, ciclohexan, izoheptan, izooctan, petrol roșu de Câmpeni, xileni, kerosen, motorină.

În funcție de tipul intervenției impusă de opera de artă, această serie poate fi secvențială în mai multe grupe de solvenți. De exemplu, pentru procesele de hidrofobizare este seria: benzen, toluen, benzină normală, hexan, heptan, octan, white-spirit, ciclohexan, izoheptan, izooctan, petrol roșu de Câmpeni, xileni, kerosen, motorină, în care petrolul roșu de Câmpeni prezintă efecte sinergice alături de alte substanțe biocide (insectofungicide), protectoare climatic, mecanic etc.

Bibliografie

1. FENYVES, Z., Lemnul și utilizările sale în industrie, București, CDF, 1969
2. GHELMEZIU, N., Structura lemnului, Ed. Tehnică, 1957, p. 261
3. GHELMEZIU, N., Proprietăți fizice ale lemnului, Ed. Tehnică, 1957, p. 338
4. GHELMEZIU, N. și SUCIU, P.N., Identificarea lemnului, Ed. Tehnică, 1959
5. MARCHI, N., Tecnologia del legno, Ed. Marsilia, Padova, 1966
6. PETROFF, G. și NORMAN, D., Les proprietés physiques et mecaniques du papier en correlation avec les dimensions caracteristiques de fibre de bois feuillus tropicaux, FAO, Cairo, 1965
7. SANDU, I., LUCA, C., VASILACHE, V, NICULA, S., SANDU, IRINA CRINA ANCA. și CERNENCO, U., Studii privind influența solvenților organici asupra deplasării echilibrului hidric al lemnului,Analele Universității Al. Ioan Cuza, seria Patrimoniul Cultural. I.1997, p. 89
8. LUCA, C. și SANDU, IRINA CRINA ANCA, Rev. Chim. (București), **49**, nr. 9, 1998
9. SIMIONESCU, I. Cr., GRIGORAȘ, M. și CERNĂTESCU ASANDEI, A., Chimia lemnului din RPR, Ed. Academiei Române, București, 1964, p. 72
10. DORÉE, W.H., Les méthodes de la Chimie de la celluose , Ed. Dunod, Paris, 1949, p. 467
11. HULOT, G., LEVY, L'analyse immediate des bois, Ed. Masson et C^ie^, Paris, 1946, p. 51
12. KUIDINA, I.I., GVOZDERA, E.I., SOLOVIEVA, Iu.P., Zbornic trudov, **VIII**, Leningrad, 1960, p. 5
13. FILIPOVICI, J., Studiul lemnului, I-II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1964
14. GHELMEZIU, N.G. și SUCIU, N., Identificarea lemnului, Ed. Tehnică, București, 1964
15. VINTILĂ, E., Protecția lemnului și a materialelor pe bază de lemn, Ed. Tehnică, București, 1978
16. MIHALCU, M., Conservarea obiectelor de artă și a monumentelor istorice, Ed. Științifică, București, 1970
17. MAYER, R., Materiales y technicas del arte, Ed. Tursen, Madrid, 1993
18. VASILIU, H., Chimia agricolă, Ed. Tiparul Moldovenesc, Chișinău, I și II, 1973
19. SIMIONESCU, I.Cr., ROZMARIN, Gh.. Chimia lemnului și a celulozei, Ed. Institutului Politehnic, Iași, I, 1972
20. POGANY, I. și BANICIU, M., Metode fizice în chimia organică, Ed. Științifică, București, 1972

Intrat în redacție: 4.05.1998

GHEORGHE SEMENESCU

Considerații vizând unele aspecte privind clasificarea legăturilor chimice

C.Z.: 541.57

The biatomic chemical bond is electrovalent and covalent at the limits and mixed, in general.

At a macroscopic scale, considering the neighbours, the electrovalence is associated with the ionic network (with the energy correctly assessed by the Borne-Lande relation) the covalence is maintained intramoleculary, where, weak, van der Waals type forces act, white the mixed bond is activing both intra-and intermoleculary. Therefore, in the mixed bond compounds, the van der Waals interactions must be replaced by strong intermolecular forces, associated with electrostatic attractions and orbitals delocations (totally ignored at present), the metallic and hydrogen bonds being only steps in a sequence of intermoleculary mixed bonds transity variants. The paper harmonizes, to a great extent, the MLV and MOM points of view regarding the chemical bond theory.

Făcându-se abstracție de legăturile chimice slabe (Van der Waals și de hidrogen) electrovalența, covalența și legătura metalică sunt cunoscute ca principale tipuri de legături. Legătura chimică poate fi preponderent ionică (NaCl, CsF etc.) sau preponderent covalentă (Cl_2, HCl, CO_2 etc.) și nu pur ionică sau pur covalentă, acestea reprezentând doar niște cazuri limită.

Bazele științifice ale teoriei legăturii ionice au fost puse de W. Kossel și relația Born-Landé, pentru energia de rețea, fiind în bună concordanță cu energia de rețea evaluată termochimic cu ajutorul ciclului Born [1-3].

Teoria electronică clasică a covalenței nu a reușit să dea o explicație satisfăcătoare tuturor tipurilor de covalență.

Prima dezvoltare teoretică a legăturii a fost dată de W. Heitler și F. London (1927), prin aplicarea principiilor mecanicii cuantice la calculul funcției de undă a orbitalului molecular care ia naștere prin cuplarea electronilor neîmperecheați din atomi.

Calcule complicate s-au efectuat, inițial, pentru molecule simple (H_2^+ sau H_2O) recurgându-se la multe simplificări (metoda aproximărilor). După metode de aproximare au căpătat o aplicabilitatea mai largă, datorită posibilităților pe care le oferă, pentru interpretarea calitativă a covalenței: metoda legăturii de valență (MLV), inițiată de W. Heitler și F. London și dezvoltată de Slater și Pauling și metoda orbitalilor moleculari (MOM), inițiată de F. Hund (1938) și dezvoltată de Müllikan și E. Hückel [1-4]. Ambele metode se bazează pe combinarea liniară a funcțiilor de undă ale orbitalilor atomici înmulțite cu anumiți coeficienți în scopul obținerii funcției de undă a orbitalilor moleculari (LCAO).

$$\Psi_{mol} = C_a\Psi_a + C_b\Psi_b \qquad (1)$$

Dr. chim. SEMENESCU, Gh., Universitatea Pitești

unde C_a și C_b sunt coeficienții de contribuție ai orbitalilor atomici ψ_a și ψ_b [cele două metode diferă prin valoarea pe care o atribuie coeficienților de contribuție (condiția de normare a acestora) și modul de interpretare a rezultatelor].

În MLV, legătura covalentă se consideră un rezultat al suprapunerii orbitalilor atomici nedeformați, iar în MOM formarea covalenței se produce în urma contopirii orbitalilor atomici într-un orbital molecular de legătură (liant) ψ^*_{mol}, de joasă energie, concomitent formându-se și un orbital molecular de antilegătură (antiliant) ψ_{mol} de energie ridicată. Fără a intra în amănuntele acestor metode de calcul se amintește doar că, pentru molecula de hidrogen,

a) în MLV, referitor la densitatea norului electronic în jurul nucleelor

$$|\Psi_{mol}|^2 = C_a^2\Psi_a^2 + 2C_aC_b\Psi_a\Psi_b + C_b^2\Psi_b^2 \qquad (2)$$

se admite că starea reală a moleculei de H_2 este descrisă de 4 structuri limită (de rezonanță) ce corespund la 4 soluții extreme ce caracterizează mișcarea electronilor în jurul nucleelor. Două dintre ele, structurile covalente au cea mai mare pondere în starea reală a moleculelor (96%) și ele corespund integralelor de acoperire 2 $C_aC_b\psi_a\psi_b$ din relația (2) și două dintre ele corespund integralelor coulombiene $C^2{}_a\psi^2{}_a$ și $C_b{}^2\psi_b{}^2$ ($\approx$4%) [1-4].

b) în MOM, funcția de undă are tot doi termeni (unul covalent și unul ionic), iar concluziile finale sunt identice cu cele de la MLV [1-4].

Legătura metalică poate fi tratată cuantic în termenii MOM, prin teoria benzilor de energie a lui Bloch (1929) - Brillouin (1930) sau în termenii MLV prin teoria rezonanței (sincronizată sau nesincronizată) a lui Pauling, încercându-se explicarea proprietăților specifice metalelor, dintre care cea mai importantă este conductibilitatea electrică.

Din punct de vedere al conducției electrice, atât cristalele ionice, cât și substanțele tipic covalente sunt izolatori, iar metalele (conductori de ordinul I) se deosebesc de electroliți (conductori de ordinul II) prin:

- conductibilitatea electrică este de $\approx 10^6$ ori mai mare și ea scade, la metale, odată cu creșterea temperaturii, în timp ce la electroliți, crește odată cu temperatura (în același sens crește mobilitatea ionilor) [1,3,5].

- transportul curentului prin metale are loc fără migrare de materie (prin intermediul electronilor) în timp ce la electroliți curentul este *transport de ioni*, care, sub influența câmpului, migrează spre electrozi unde se descarcă și suferă transformări chimice [1-5].

Ideea de conducție electronică este asociată existenței unei delocalizări a orbitalilor la nivelul corpului, cu formarea așa - numitelor *benzi de conducție*. În acest context, ideea de conducție electronică prin soluții de electroliți [6-8] ar intra în contradicție atât cu teoria conducției ionice, cât și cu teoria legăturii chimice.

Lucrarea ia în calcul și se bazează pe teorii unanim acceptate dintre care sunt amintite:

1. Teoria rezonanței este metoda cu ajutorul căreia se obține funcția de undă *adevărată* în MLV (o rezonanță între legătura ionică și cea covalentă) ce permite imaginarea unor tipuri intermediare de legătură [1-3].

2. Conducția electronică presupune delocalizarea orbitalilor la nivelul sistemului și implicit satisfacerea unei condiții de distanță (de apropiere) pentru atomii componenți (o rețea, o structură mai mult sau mai puțin perfectă) [1-3,5].

3. Constatarea lui Prigogine după care, fluxul de energie într-un mediu lichid, ce conține diferiți compuși chimici, duce la o creștere spontană a structurării interne [10]. *Prin concentrare anizotropă a produșilor se formează un sistem constituit din elemente interconectate ce definesc o stare disipativă.* (Conceptul oferă o bază adecvată pentru analiza termodinamică a dezvoltării spontane a entităților vii din formațiuni hetero- sau astructurale ale mediului abiotic [10].

4. Compușii cu transfer de sarcină trebuie să fie direct implicați în transmiterea informației la nivelul biosistemelor, prin *cooperare* intermoleculară.

Conform teoriei lui Mulliken-Pearson, într-un sistem constituit dintr-un donor de electroni (D) și un acceptor (A) se formează o legătură intermoleculară prin interacții Van der Waals (DA) și dative (D^+——>A), ce asigură transferul de electroni de la donor la acceptor și formarea unui dipol $D^{\delta+}$ $A^{\delta-}$, în care δ este gradul de transfer de sarcină.

Dar, care sunt criteriile care deosebesc legăturile Van der Waals cu transfer de sarcină de cele fără transfer de sarcină?

5. Descoperirea *electronului hidratat* și a intervenției dovedite a acestuia în diverse mecanisme de reacție, precum și capacitatea electronului (datorită dimensiunilor sale mici) de a traversa barierele

energetice prin *efect tunel* [11-13].

Partea experimentală

Lucrarea ia, de asemenea, în calcul fapte experimentale ce au făcut obiectul mai multor comunicări dintre care sunt amintite:

1. Descoperirea fenomenelor cu transfer de sarcină la unele săruri (multe dintre ele utilizate ca substanțe active, în realizarea senzorilor electrochimici lichizi) [14]. Analiza și încadrarea tipului de legătură în aceste cazuri.

2. Argumentele experimentale aduse în defavoarea mecanismului de funcționare al senzorilor electrochimici pe principiul echilibrelor de schimb ionic [9,16] și cele favorabile mecanismului bazat pe echilibre de schimb electronic (de tip (3)], între centrii superficiali activi ai suprafeței (cu caracter donor $\mathcal{D}$ sau acceptor $\mathcal{A}$) și ionii din soluția de analizat A^+, D^-).

În această accepțiune a fost posibilă o clasificare rațională a acestor dispozitive analitice, iar prin introducerea categoriei de electrozi *mixt-selectivi* s-au eliminat confuziile în domeniu, referitor la realizarea practică și utilizarea acestora [9, 17].

$$\begin{array}{l} D^- \rightleftharpoons D_t^\bullet + e^- \\ \mathcal{A} + D_t^\bullet \rightleftharpoons (\mathcal{A}D)_t^\bullet \\ \hline D^- + \mathcal{A} \rightleftharpoons (\mathcal{A}D)_t^\bullet + e^- \end{array} \qquad (3)$$

$$\begin{array}{l} A^+ + e^- \rightleftharpoons A_t^\bullet \\ A_t^\bullet + \mathcal{D} \rightleftharpoons (\mathcal{D}A)_t^\bullet \\ \hline A^+ + \mathcal{D} + e^- \rightleftharpoons (\mathcal{D}A)_t^\bullet \end{array}$$

Un astfel de mecanism, bazat pe fenomene cu transfer interfacial de sarcină, a stat la baza modelului de *strat dublu mixt de electrod*, ce caracterizează mai bine interfața reală metal-oxid/electrolit [6-9]:

- pentru cazul circuitului deschis, expresia *potențialului mixt de electrod* (în cazul general al interfeței solid/electrolit) și expresiile relațiilor lui Nernst (în cazul particular al senzorilor electrochimici) pot fi deduse și pe cale cinetică [19-20];

- pentru cazul circuitului închis, echilibrele (3) vor fi total deplasate în sensul formării speciilor active A* și D*, a căror *dezactivare* are loc, cel mai probabil, ca urmare a interacției cu specii ionice din soluție, de același tip [6, 7].

O analiza atentă a proceselor cu transfer de sarcină tip (4) conduce la acceptarea unui început straniu de conducție electronică (inițial în zona interfețelor și, din aproape în aproape, în toată zona interelectrodică) prin soluția de electrolit, în contradicție flagrantă cu *concepția* actuală.

$$\begin{array}{l} A^* \xrightarrow{e^-} A^+ \\ D^* \xleftarrow{e^-} D^- \end{array} \qquad (4)$$

Pe de altă parte, într-un aranjament interfacial ca cel din figura 1, caracteristic funcționării electrozilor macroion-selectivi (pentru dozarea R^+ sau R^-), existența dovedită [9-18] a unor echilibre cu transfer de electron, între speciile R^+ din faza apoasă și R^- din faza organică (sau invers), presupune automat existența unor echilibre similare între speciile R^+ și R^- la nivelul centrilor superficiali activi ai suprafeței membranei, deci posibilitatea delocalizărilor la nivelul *filmului superficial condensat* [21] (neexistând motive pentru diferențierea între echilibrele cu transfer de sarcină (1) și (2), fig. 1). (Aranjamentul interfacial din figura 1 este în concordanță cu orientarea substanțelor amfifile de tip tetrafenilborat (R^-) de benzil dimetilhexadecilamoniu (R^+), la interfața nitrobenzen/soluție apoasă, conținând macrocationul R^+) [21].

Problema este importantă deoarece structurarea la nivelul membranelor biologice este similară [22-24], iar imaginea din figura 1 este echivalentă cu delocalizare și conducție electronică în lungul membranei (concentrarea forțelor științifice actuale fiind axată doar pe transportul transmembranal al ionilor) [25-35, 9].

3. Analiza fenomenelor electrochimice oscilante, caracteristice voltamogramelor ciclice, scoate la iveală un fenomen de structurare a electrolitului, în spațiul interelectrodic (în circuit închis) cu rol esențial în asigurarea conducției electronice interionice de tip (α) și (β) (fig. 2), pe baza transferurilor de sarcina tip (4) [6-8].

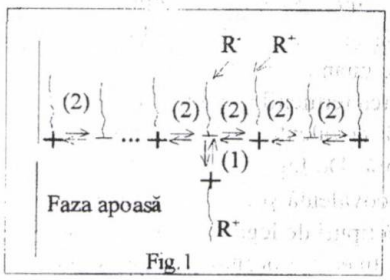


Fig. 1

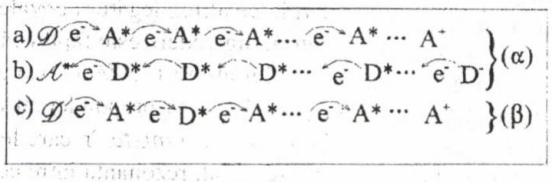


Fig. 2

În asigurarea transferului interionic de sarcină, existența ionilor în soluție este esențială. O variantă a mecanismului electronic de conducție prin soluții de electroliți, cu sublinierea rolului structurant important al moleculelor de solvent, a fost prezentată anterior [7]. Prin urmare, contradicția cu mecanismul ionic de conducție nu este atât de mare, mai ales că peste depășirea pragului de electroliză acesta din urmă intră în legitimitate.

Însă, mecanismul electronic de conducție, prezentat simplificat în schemele din figura 2, este asemănător cu cel imaginat de Cooper pentru supraconductorii organici (realizați, de exemplu, pe bază de tetrametiltetraselenfulvalenă) [36] și în concordanță cu ideea lui Prigogine referitor la ordonarea în câmp (de fapt o autostructurare în câmp electric, adecvată asigurării suportului fizic pentru realizarea unor benzi de conducție [7,10]. O astfel de configurație este deja prezentă în formațiunile biologice antientropic organizate, de tipul biomembranelor [22-24].

4. Realitatea faptului că grafitul (o structură tipic nemetalică) este conductor electric. În plus, grafitul este un electrod ion-selectiv și prezintă o bună selectivitate la *p*H (mai puțin în zona madiană a domeniului).

Selectivitatea la *p*H a grafitului nu poate fi explicată în nici un fel în baza mecanismului de schimb ionic, iar dacă echilibre de tip (3) constituie baza acestei selectivități înseamnă că electronii π ai grafitului sunt antrenați în fenomene cu transfer interfacial de sarcină, iar mecanismele imaginate în schemele (3), (4) și figura 2 sunt general valabile.

5. Dacă electronii π ai grafitului pot fi antrenați în fenomene cu transfer de sarcină, cu ioni din soluție, (cu caracter donor sau acceptor) atunci, normal, este posibil și un fenomen invers. Dovadă, mecanismul de funcționare al senzorilor electrochimici sau antrenarea unor perechi de electroni neparticipanți ai azotului din grupările funcționale amino [37] în fenomene cu transfer de sarcină, la interfața Pt/soluție organică. Exemplul concret îl constituie *polarografierea* amestecului de antipirină și 4 aminoantipirină (în acetonitril) pe doi electrozi de platină [37].

6. Aminoacizii sunt prezențe indispensabile vieții, iar majoritatea substanțelor fiziologic active conțin un azot cuaternar, sau sarcini pozitive pe O, S, P (elemente cu perechi electronice disponibile). Totodată ele sunt substanțe electrochimic active, multe dintre ele figurând printre substanțele active necesare realizării de senzori electrochimici lichizi [18, 38, 39].

Considerații vizând armonizarea teoriei legăturii chimice cu fenomenele cu transfer de sarcină

Și în cazul legăturilor chimice, modelele trebuie validate de realitatea fizică și acolo unde este posibil trebuie reconciliate permanent cu faptele experimentale (uneori, faptele experimentale sunt acelea care decid toleranța ajustării unor ipoteze simplificatoare, astfel ca modelul teoretic să fie cât mai apropiat de realitate). Reflectând realitatea fizică și îmbrăcând și o formă matematică riguroasă, modelul nu poate să fie decât corect.

Așa cum multe modele au fost infirmate de practică (în special datorită ipotezelor simplificatoare prea brutal introduse) nu trebuie neglijată nici posibilitatea ca rezultatul unor metode corecte de abordare a legăturilor chimice, să fie incomplet sau defectuos interpretate.

Orice model este supus unor rafinări continue și este perfectibil; la ora actuală însă, nimeni nu poate pune la îndoială faptul că abordarea, pe principiile mecanicii cuantice, a teoriei legăturii chimice nu ar fi o cale sigură de urmat.

Se insistă însă, în această lucrare, pe interpretarea cât mai completă a rezultatelor metodelor de calcul folosite, suspectându-se unele scăpări, din acest punct de vedere, puse pe seama unor prejudecăți legate de evoluția istorică a teoriei legăturii chimice, pe seama ipotezelor simplificatoare sau pe seama inconsecvenței în extrapolarea rezultatelor la nivelul întregului sistem.

Se are în vedere că:

1. Atât MLV cât și MOM au la bază combinarea lineară a funcțiilor de undă ale orbitalilor atomici și nu se referă explicit la molecula de hidrogen sau la legătura covalentă (deși obiectivul central l-a constituit tratarea legăturii covalente). Se referă la molecula de H_2 din motive simplificatoare precum și la

legătura chimică, în general. Dovadă este rezultatul final privind densitatea norului electronic în jurul nucleelor (2) unde, atât ponderea integralei de apropiere, cât și a termenilor coulombieni poate varia, teoretic, în limite foarte largi. De altfel, legătura covalentă este unanim privită ca un caz limită [1-4].

Ceea ce se pierde, însă, din vedere este faptul că ponderea termenilor din relația (2) poate fi paritară și o astfel de legătură între doi atomi (≈50% ionică și ≈50% covalentă) diferă esențial atât de legătura preponderent ionică, cât și de legătura preponderent covalentă. De fapt, ar fi corect ca relația (2) să se refere la cazul general al unei *legături mixte*, în care legătura covalentă și legătura ionică ar fi două cazuri limită (acest lucru nici nu este negat, rezonanța între cele două tipuri de legătură fiind esența MLV) [1-4].

2. Rezultatul dat de relația (2) se referă la combinarea liniară a orbitalilor atomici într-o moleculă biatomică, iar atât timp cât se recunoaște că legătura nu este nici ionică, nici covalentă (sau și ionică și covalentă) noțiunea de *legătură mixtă* ar părea introdusă de prisos. Trecând însă la sisteme macroscopice și luând în calcul interacțiile cu vecinătățile, inacceptarea unei *legături mixte* poate conduce la confuzii și la unele erori.

Astfel:

- se permite ca pentru compusul ionic biatomic $Na^+ Cl^-$, să se căute interacțiile cu vecinătățile și să se calculeze energia de rețea cu relația Born-Landé [1-2];

- este permis același lucru pentru moleculele biatomice preponderent covalente, precum și pentru evaluarea energiilor Van der Waals intermoleculare. [Având în vedere formarea, prin legături covalente, a compușilor (în toată diversitatea lor) și căutând interacțiile la nivel intermolecular ale acestora (sau chiar intramolecular) se găsește și se evaluează tăria legăturii de hidrogen] [1-3].

Se constată că energia de rețea și energiile Van der Waals sunt energii de interacție, la nivel de sistem macroscopic pentru cazurile extreme (limită) ale unor compuși ionici sau molecule cu legătură covalentă (ceea ce, iarăși, nu constituie o noutate).

- nu este permis, însă, să se facă același lucru pentru compușii cu legături paritare (mixte) A-B (pentru că astfel de legături nu sunt recunoscute), pentru care nu există motive de diferențiere între legăturile reprezentate convențional cu A-B și B...A (fig. 3).

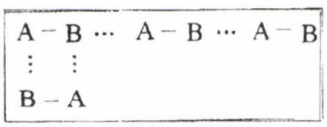


Fig. 3.

- În primul rând, o pondere ≈ 50% legătură ionică (mult mai puternică decât legătura Van der Waals) conferă stabilitatea și caracteristicile unei rețele cristaline și o constantă de rețea specifică, asigurând, totodată, condiția de distanță (apropiere) între atomi.

- În al doilea rând, o pondere de ≈ 50% legătură covalentă conferă și mai mare stabilitate rețelei menționate și, în plus, asigură delocalizarea orbitalilor la nivelul acesteia.

O analiză atentă la scară macroscopică, sugerează că legătura mixtă [un interval larg al raportului de legătură ionică și covalentă din relația (2)] caracterizează cel mai bine rețeaua metalică cu toate proprietățile asociate acesteia (ale cărei legături nu se încadrează nici în canoanele legăturii ionice și nici în cele ale legăturii covalente) [1,5].

Ponderi aproximativ echivalente de caracter ionic și covalent ale interacțiunilor la nivel macroscopic ar împăca un model de tip ionic cu modelul de delocalizare a orbitalilor la nivelul metalului. De altfel, teoria rezonanței (sincronizată și mai ales cea nesincronizată), avansată de Pauling, pentru legătura metalică, este încercarea cea mai clară de recunoaștere a acestei realități [1,3].

Dar legătura mixtă este, în general, neparitară și luarea în calcul a acestui lucru presupune o delocalizare mai mult sau mai puțin pronunțată a orbitalilor la nivelul sistemului macroscopic (fapt corelat foarte bine cu proprietățile și conductibilitățile diferite ale corpurilor de tot felul).

Este o viziune care împacă punctele de vedere fizic și chimic, cu privire la echivalența legăturilor într-o anume rețea (fig. 3), fapt confirmat, pe deplin prin difracția de raze X, ce evidențiază în multe cazuri, constante de rețea caracteristice fiecărui compus, nealterate de prezența unor legături intermoleculare de tip Van der Waals, de altfel foarte probabile în viziunea (fig. 3).

3. Proprietățile substanțelor (și una dintre cele mai importante este conductibilitatea electrică) sunt determinate de tipul legăturilor chimice și legat de aceasta, gradul de delocalizare a orbitalilor, la nivelul întregului sistem (cristal, corp etc), joacă rolul esențial. Din acest punct de vedere substanțele ionice sunt izolatori, substanțele cu legături covalente sunt, în general, izolatori (fiind greu de sincronizat sporadicele cazuri de delocalizare tip intramolecular cu cele de tip intermolecular), iar toate substanțele compacte, cu legătură mixtă, sunt mai puțin sau mai mult conductoare (uneori supraconductori și în cele mai multe cazuri semiconductori).

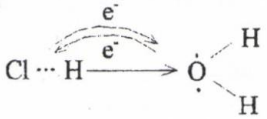
Orice delocalizare a orbitalilor atomici presupune realizarea condiției de distanță pentru care existența forțelor electrostatice și covalențelor intermoleculare este definitorie.

Condiții de manifestare a legăturii mixte și modalități de realizare a condiției de distanță

Legătura mixtă, asociată cu un grad mai mare sau mai mic de delocalizare a orbitalilor atomici la nivelul sistemului, nu trebuie limitată la metale sau la substanțe cu proprietăți metalice.

Ignorarea ei constituie sursa punctelor de vedere divergente referitoare la încadrarea tipului de legătură în cazul sărurilor cu transfer de sarcină, legăturilor asociate actului catalitic și electrocatalitic, celor asociate mecanismului fiziologic al unor substanțe medicamentoase sau unor fenomene electrochimice membranale [14,15,40,41]. Ignorarea componentelor intermoleculare ionică și covalentă, asociate legăturii mixte (și substituirea lor brutală unor forțe de tip Van der Waals) în toate interacțiile intermoleculare, este evidentă în cazul dizolvării H-Cl în apă când, disocierea unei legături preponderent covalente este pusă nejustificat doar pe seama interacțiilor slabe cu solventul dipolar.

Realitatea este că acestea sunt interacții puternice și așa-zisa legătură coordinativă (cu formarea ionului hidraziniu $[H_3O]^+$) se datorează , în primul rând, interacțiilor ionice și covalente reziduale (intermoleculare) [1-4]; are loc doar o schimbare a ponderii covalente în legătură mixtă Cl...H din



(5)

menținându-se condițiile de delocalizare a orbitalilor la nivelul acesteia.

Acest punct de vedere este în concordanță cu *teoria perechilor ionice* în soluție, (a lui Bjerrum) [42] și justifică prezența fenomenelor cu transfer de sarcină în compuși asemănători (exemplu halogenurile de alchilpiriliu [14, 15]) și posibilitatea (în urma unor autoorganizări, cu asigurarea condiției de distanță) de conducție electronică prin soluții de electroliți [7]. De altfel, sărurile de alchil-piriliu, -amoniu, -arsoniu, -piridiniu, fenoxatiniu, -fosfoniu etc. [formate în același mod (7)] sunt substanțe active ideale în realizarea de senzori, electrochimici lichizi, al căror mecanism este bine explicat prin fenomenele cu transfer interfacial de electron [18-20]. Interesant este că, în majoritatea lor, substanțele fiziologic active sunt săruri de amoniu cuaternar și, nu întâmplător, grupările funcționale *amino* sunt prezențe indispensabile sistemelor *bio* [4].

Condiția de distanță și delocalizare este cel mai ușor de îndeplinit de starea condensată a materiei (cu posibilitate de ordonare) și, în special, de:

a) *solide*, de tipul metalelor și aliajelor, nemetale cu delocalizări π (grafitul), polimeri liniari sau ciclici cu duble legături conjugate sau cristale organice special ordonate (din grupa supraconductorilor organici [36]), conductori sau supraconductori ceramici sinterizați (sulfuri, oxizi, arseniuri, hidruri etc.) și în mică sau foarte mică măsură, toată gama de semiconductori cunoscută.

b) *lichide*, ca de exemplu topiturile metalelor și sărurilor lor sau soluțiile de electroliți și substanțe amfifile. În aceste cazuri condiția de delocalizare a orbitalilor este îndeplinită doar în urma unei autoorganizări (structurări) naturale (membrane biologice) sau în câmp electric, a ionilor [6-10] conform schemelor din figura 2 [7].

Astfel de structurări sunt posibile datorită deplasărilor pe spații restrânse a perechilor ionice de tip (5) corelate strâns cu *mobilitățile ionice* [6-11].

În electroliți, o structurare tridimensională, caracteristică unei conducții tip (β), este similară formării unui macrocristal ionic adiacent electrodului, ce conduce, inevitabil. la scăderea conductibilității electrice și, de aici, conductibilitatea maximă la *diluție infinită* [11,14].

c) *gaze*, în stare de plasmă și în timpul descărcărilor electrice în gaze (o presiune prea mare a gazului în tub are același efect cu creșterea concentrației electrolitului din cazul precedent, motiv pentru ajustarea presiunii acestuia între anumite limite).

Fenomene caracteristice legăturii mixte sunt și *transferurile de sarcină* asociate sărurile cu același nume sau cele cu sediul de desfășurare la nivelul interfețelor (senzori electrochimici [18-20], coroziune [9], cataliză și electrocataliză, membrane artificiale și naturale etc.).

Legătura mixtă poate fi distrusă mecanic (simplă separare tăiere, concasare, măcinare, ghilotinare, frezare, strunjire, laminare), prin topire, dizolvare etc., dar există și numeroase modalități de reactivare a acesteia (cu îndeplinirea condiției de distanță) datorită interacțiunilor ionice și covalente reziduale intermoleculare tip (2) ca: autoorganizare naturală în micele și membrane, sinterizare în apropierea punctului de topire, evaporări și cristalizări din soluții sau topituri, ordonare în câmp electric a speciilor ionice din soluții sau topituri (fig. 2) [7] etc.

Rezultate și discuții

1. Actuala clasificare a legăturilor chimice este rigidă și incoerentă (din motive de evoluție istorică a teoriei, din cauza ipotezelor simplificatoare și din cauza inconsecvenței extrapolarea la vecinătăți). Ea poate conduce la confuzii și chiar erori, prin substituirea fără discernământ a componentelor reziduale ionică și covalentă (cu acțiune intermoleculară puternică) unor forțe tip Van der Waals.

Într-o clasificare simplă legătură *biatomică* este *mixtă*, iar la limite *electrovalentă* și *covalentă*.

La scară macroscopică, (luând în calcul interacțiile cu vecinătățile) se mențin, la limită, *legătura ionică* în cristalul ionic (bine caracterizată de energia de rețea în sens Born-Landé) și legătura *covalentă* (intramoleculară) dublată intermolecular, de legături slabe *tip Van der Waals*; compușii covalenți (în general poliatomici) pot interacționa prin forțe slabe, Van der Waals, iar cei care conțin și legături mixte pot interacționa prin legături *de hidrogen* intra-sau intermoleculare.

În legătura *mixtă*, importantă este atât componenta covalentă, cât și cea ionică intermoleculară, care nu pot fi substituite unor forțe Van der Waals. În forma ei aproape pură, se confundă cu *legătura metalică* în metale, legătura nemetalică (din grafit, conductorii și supraconductorii organici) sau cu *legăturile heterogene* din supraconductorii ceramici, cu corespondentul lor în sistemele ordonate ale electroliților, topiturilor și chiar gazelor (fig. 2), inclusiv în sistemele naturale, antientropic organizate (de tipul biomembranelor).

Legătura mixtă (prin raportul variabil al ponderilor ionică și covlentă - relația (2)) permite trecerea continuă atât spre legătura covalentă, cât și spre cea ionică (și invers). În formarea ei tranzitorie este prezentă în toată gama de compuși heteroatomici, îmbrăcând uneori forma legăturii de *hidrogen*. Deci, unele clarificări și simplificări în clasificare, cu toate implicațiile asociate.

2. Solidele cu legătură mixtă paritară sunt cei mai buni conductori electronici.

3. Luarea în considerare a componentelor intermoleculare tari (ionică și covalentă) deschide o nouă perspectivă în interpretarea fenomenelor cu transfer de sarcină, în reconsiderarea unor aspecte legate de afinitatea chimică dintre speciile atomice, conducția electrică a metalelor și substanțelor cu proprietăți metalice, a semiconductorilor, a soluțiilor de electroliți și sistemelor biostructurate (formațiuni neuronale, microtubuli, membrane etc.) și chiar la reconsiderarea unor efecte de tipul *efectului tunel*.

4. Acceptarea unor legături intermoleculare puternice, asociate legăturii mixte, conduce la unificarea multor puncte de vedere divergente într-un punct de vedere coerent dintre care cel mai important este unificarea punctelor de vedere privind conducția electrică la metale și electroliți.

5. Lucrarea vrea să supună atenției un punct de vedere ce explică multe aspecte confuze din diverse domenii, argumentat cu o serie de date și lucrări anterioare. Nu vrea să dea curs unor speculații și nu dorește să cocheteze nici pe departe, cu teoria MLV ci vrea să scoată în evidență ignorarea forțelor intermoleculare puternice.

6. Sub aspect teoretic nu există dificultăți majore de tratare a legăturii mixte. Este necesară luarea în considerare a celor două componente în calculul interacțiilor intermoleculare și reconsiderarea legăturilor Van der Waals, la foarte mulți compuși chimici ce au la bază legătura mixtă.

Concluzii

Lucrarea supune atenției o încercare de armonizare a teoriei legăturii chimice cu ideea de conducție electronică (în general) și ideea de conducție electronică prin soluții de electroliți și sisteme biostructurate (în special) [6-9]. Este avansată ideea posibilității de extindere a teoriei *benzilor de energie* asupra unor entități structurate, de formație ionică, din cadrul unor astfel de sisteme.

Sunt făcute unele considerații vizând deficiențe în clasificarea legăturilor chimice. Se scoate în evidență ignorarea nejustificată a forțelor intermoleculare tari. Legăturile Van der Waals, legătura de hidrogen (slabă și tare), legătura metalică și legătura în rețeaua ionică sunt doar câteva secvențe ale legăturii mixte. Sunt armonizate, în mare parte, punctele de vedere ale MOM și MLV, cu privire la teoria legăturii chimice.

Bibliografie

1. MARCU, G., BREZEANU, M., BÂTCĂ, A., BĂJAN, C. și CĂTUNEANU, R., Chimie organică, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981
2. NEGOIU, D., Tratat de chimie anorganică I, Ed. Tehnică, București, 1972
3. MURGULESCU, I.G. și SAHINI, V.E., Chimie-fizică, I-II, Structura atomilor și moleculelor, Ed. Academiei, 1978
4. PAULING, L., Chimie generală, Ed. Științifică, București, 1972
5. BREZEANU, M. și colaboratorii, Chimia metalelor, Ed. Didactică și Pedagogică, București

6. SEMENESCU, Gh., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 1, 1996, p. 1020
7. SEMENESCU, Gh. și POPESCU, C.L., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 7, 1997, p. 600
8. SEMENESCU, Gh., Rev. Chim. (București), **49**, nr. 3, 1998
9. SEMENESCU, Gh., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 5, 1995, p. 436
10. RIGOGINE, Y și STENGERS, I., Noua alianță. Metamorfoza științei, Ed. Politică, București, 1984
11. ONICIU, L., Chimie fizică-Electrochimie, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1973
12. HARTL, J.E., Hydroted Electron, Survey of Progress in Chemistry, **5**, 129, 1969
13. CONWAY, B.E., MAC KINNON, J.D., IJ. Phys. Chem., **74**, 1970, p. 1970
14. BALABAN, A.T., MOCANU, M. și SIMION, Z., Tetrahedron, **20**, 1964
15. BALABAN, A.T., SAHINI, V.A., KEPLINGER, E., Tetrahedron, **8**, 1960
16. RECHNITZ, G.A., Selective Ion-Selective Electrodes (International Symposium on Selective Ion-Selective Electrodes, Gardiff), 1973
17. SEMENESCU, Gh., Rev. Chim. (București), **32**, nr. 2, 1981
18. SEMENESCU, Gh., Teză de doctorat, Institutul Politehnic, București, 1986
19. LUCA, C., SEMENESCU, Gh., ANDREI, A., Rev. Roum. Chim., **34**, 1984
20. LUCA, C., ANDREI, A. și SEMENESCU, Gh., Rev. Roum. Chim., **34**, 1984
21. MÂNDRU, I., LECA, M., Chimia macromoleculelor și a coloizilor, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977
22. LITEANU, C. și RĂDULESCU, G., Bazele membranologiei, Ed. Științifică și enciclopedică, București, 1984
23. BENGA, G., Biologia moleculară ca membranelor cu aplicații medicale, Ed. Dacia, Cluj Napoca, 1979
24. BACIU, I., Fiziologie, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977
25. CATTERALL, W.A., Annals of the NYAS, 707, 1993
26. NODA, MASAHARU, Annals of the NYAS, 707, 1993
27. IMOTO, KEIJI, Annals of the NYAS, 707, 1993
28. LI, MIN, ISACOFF, E., NUNY IAN YUH și YEH IAN LILY, Assembly of Potassium Channels, Annals of the NYAS, 707, 1993
29. BROWN, A.M., DREWE, I.A., HARTMANN, H.A., TAGLILATELA, M., BIASI, D.M. și SOMON, K., Annals of the NYAS, 707, 1993
30. TĂNABE, TRUTOMU, MIKAMI, ATSUSHI, NÜDAME TETSUHIRO, NUMA SHOSAKU, ADAMS A. BRETT și BEAM G. KURT, Annals of the NYAS, 707, 1993
31. BROWN H. ROBERT, Annals of the NYAS, 707, 1993
32. SOTO CHIKARA, MATSOMOTO, GEN, Annals of the NYAS, 707, 1993
33. YOWO HIROMO, Annals of the NYAS, 707, 1993
34. GADSBY, C. D., HWANG, TZYH-CHANG, HORIE, M., NAGEL, G. și NAIRN, C. A., Annals of the NYAS, 707, 1993
35. SHEPARD, N. DAVID, WELSH, I. MICHAEL, Annals of the NYAS, 707, 1993
36. BECHGAARD, K. și JEROME, D., Les supraconducteur organiques, Pour la Science, septembrie 1982
37. SEMENESCU, Gh., IONIȚĂ, G., Rev. Chim. (București), nr. 7
38. LUCA, C., SEMENESCU, Gh.. și NEDEA, H., Rev. Chim. (București), **25**, nr. 12, 1974
39. LUCA, C. și SEMENESCU, Gh., Rev. Chim. (București), **26**, nr. 11, 1975
40. POPESCU, A., ANGELESCU, E., Procese catalitice în chimia hidrocaburilor, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1986
41. STROESCU, V., Farmacologie clinică, Ed. medicală, București, 1977
42. *** Farmacopeea română

Intrat în redacție: 16 VI 1998

ABONAȚI-VĂ LA REVISTA DE SPECIALITATE "PERFORMANȚĂ ÎN CHIMIE" PE ANUL 1999

CONSTANTIN MIHAILCIUC

Tensiunea electrică a ITIES, în circuit deschis, tratată ca "potențial mixt"

II. Transferul simultan afectat de difuziune a doi ioni prin ITIES. Expresiile pentru g^m_{ITIES} și i^m în constante dependente de potențial

C.Z.: 541.135.2

This paper deals with two-ion (of opposite charge) transfer across the ITIES under the "mixed potential" (i.e. in open circuit) condition. A transfer affected by diffusion is considered and the expressions for g^m_{ITIES} (the "mixed potential" of the ITIES) and for i^m (the individual current density at "mixed potential") are deduced as functions of potential-dependent kinetic constants. As concerns the relative magnitude of the exchange current densities of the two-transferred ions, three limiting cases are discussed.

Transferul unei singure specii ionice prin ITIES a fost modelat "electrodic" ca o reacție de transfer de sarcină [1-7]. ITIES împreună cu transferul unei singure specii ionice constituie ceea ce în cinetica electrochimică se numește unielectrod (redox). În acest articol, ITIES împreună cu reacția de transfer de sarcină aferentă se va numi *uni-* sau *di-* sau *multi-* electrod de transfer. Dacă prin ITIES se transferă mai multe specii ionice atunci acest sistem funcționează ca un multielectrod (redox). Transferul a două specii ionice prin ITIES este descris, din punct de vedere cinetic, de dielectrodul (redox) [8] care pentru transferul ionilor electrolitului CA din faza I (în care se găsesc inițial) în faza II (în care nu se găsesc inițial) este descris de reacția:

$$C(I) + A(I) \leftrightarrow C(II) + A(II) \tag{1}$$

Densitatea de curent a dielectrodului de transfer [9,10], scrisă prin intermediul unor constante cinetice dependente de potențial [11], este:

$$= \frac{\bar{k}_{C,a} a_C^I - \bar{k}_{C,c} a_C^{II}}{1 + \frac{\bar{k}_{C,a}}{i_{C,l}^I} a_C^I - \frac{\bar{k}_{C,c}}{i_{C,l}^{II}} a_C^{II}} + \frac{\bar{k}_{A,a} a_A^{II} - \bar{k}_{A,c} a_A^I}{1 + \frac{\bar{k}_{A,a}}{i_{A,l}^{II}} a_A^{II} - \frac{\bar{k}_{A,c}}{i_{A,l}^I} a_A^I} \tag{2}$$

unde constantele cinetice dependente de potențial sunt:

$$\bar{k}_{C,a} = \bar{k}'_{C,a} e^{\alpha_C z_C f g} \qquad k'_{C,a} = \frac{i_C^o}{a_{r'}^I} e^{-\alpha_C z_C f g_C^{rev}} \tag{3}$$

Dr. chim. CONSTANTIN MIHAILCIUC, Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată, Centrul de Cercetări Electrochimice, București

$$\bar{k}_{C,c} = \bar{k}'_{C,c} e^{-(1-\alpha_C) z_C f g} \qquad k'_{C,a} = \frac{i^o_C}{a^{II}_C} e^{(1-\alpha_c) c z_C f g_C^{rev}} \tag{3'}$$

$$\bar{k}_{A,a} = \bar{k}'_{A,a} e^{-(1-\alpha_A) z_A f g} \qquad k'_{A,a} = \frac{i^o_A}{a^{II}_A} e^{(1-\alpha_A) z_A f g_A^{rev}} \tag{3''}$$

$$\bar{k}_{A,a} = \bar{k}'_{A,a} e^{\alpha_A z_A f g} \qquad k'_{A,c} = \frac{i^o_A}{a^{I}_A} e^{-\alpha_A z_A f g_A^{rev}} \tag{3'''}$$

$i^{\varphi}_{i,l}$ i^{φ}_{i} fiind densitatea curentului de difuziune limită iar a^{φ}_{i} fiind activitatea ionului *i* din faza φ.

La "potențial mixt", adică sub polarizare nulă, P=0.

$$i^m = i^m_C = -i^m_A = \frac{k_{C,a} a^I_C - k_{C,c} a^{II}_C}{1 + \frac{k_{C,a}}{i^I_{C,l}} a^I_C - \frac{k_{C,c}}{i^{II}_{C,l}} a^{II}_C} = -\frac{k_{A,a} a^{II}_A - k_{A,c} a^I_A}{1 + \frac{k_{A,a}}{i^{II}_{A,l}} a^{II}_A - \frac{k_{A,c}}{i^I_{A,l}} a^I_A} \tag{4}$$

unde constantele dependente de potențial sunt:

$$k_{C,a} = k'_{C,a} e^{\alpha_C z_C f g^m} \qquad k_{C,c} = k'_{C,c} e^{-(1-\alpha_C) z_C f g^m} \tag{5}$$

$$k_{A,a} = k'_{A,a} e^{-(1-\alpha_A) z_A f g^m} \qquad \bar{k}_{A,a} = k'_{A,a} e^{\alpha_A z_A f g^m} \tag{5'}$$

Ecuația (4) permite obținerea expresiilor "potențialului mixt", g^m_{ITIES}, și densității individuale de curent i^m de la "potențialul mixt" în diferite cazuri particulare când densitatea de curent a dielectrodului de transfer este afectată de difuziune. Aceste cazuri particulare se referă la vitezele transferului de sarcină sub care decurge transferul cationului comparativ cu al anionului.

Sunt considerate, de asemenea, două situații privind prezența electrolitului transferabil CA în sistemul bifazic I/II:

- electrolitul transferabil CA se află inițial numai în faza I și condiția de transfer cere ca:

$$g^{rev}_{ITIES,C}(t) = g^m_{ITIES}(t) = g^{rev}_{ITIES,A}(t) \tag{6}$$

- electrolitul transferabil CA se află inițial numai în faza II și condiția de transfer cere ca:

$$g^{rev}_{ITIES,A}(t) = g^m_{ITIES}(t) = g^{rev}_{ITIES,C}(t) \tag{6'}$$

Partea teoretică

Transfer afectat de difuziune

În articolul [11] a fost analizat cazul unui dielectrod de transfer neafectat de difuziune (controlat de supratensiunea de transfer de sarcină [12]).

Sunt analizate în continuare trei cazuri în care cel puțin unul dintre procesele de difuziune este determinat de viteză (controlat de supratensiunea de difuzie [13,14]).

Cazul a

Dacă cele două reacții ale dielectrodului de transfer decurg sub condiția (6) dar și sub condițiile

- pentru cation: transfer de sarcină rapid, difuziunr lentă:

$$\eta_C > 0; \qquad k'_{C,a} a^I_C >> i^I_{C,l}; \qquad i^{II}_{C,l} << i^I_{C,l} e^{-z_C f \eta_C} \tag{7}$$

- pentru anion: transfer de sarcină rapid, difuziune lentă:

$$\eta_A < 0; \qquad k'_{A,a} a^{II}_A >> i^{II}_{A,l}; \qquad i^{II}_{A,l} << i^{I}_{A,l} e^{-z_A f \eta_A} \tag{7'}$$

Ținând cont de condițiile (7) și (7'), ecuațiile (2) și (4) se transformă în :

$$i = i^I_{C,l}\left(1 - \frac{\bar{k}_{C,c} a^{II}_C}{\bar{k}_{C,a} a^I_C}\right) - i^I_{A,l}\left(\frac{\bar{k}_{A,a} a^{II}_A}{\bar{k}_{A,c} a^I_A} - 1\right) \tag{2a}$$

$$i^m = i^m_C = -i^m_A = i^I_{C,l}\left(1 - \frac{k_{C,c} a^{II}_C}{k_{C,a} a^I_C}\right) = i^I_{A,l}\left(\frac{k_{A,a} a^{II}_A}{k_{A,c} a^I_A} - 1\right) \tag{4a}$$

Pentru a obține expresia "potențialului mixt" se folosește a doua egalitate (4a) în condiția $\eta_C \longrightarrow 0$ și $\eta_A \longrightarrow 0$. Ținând cont și de expresiile (5) ale constantelor cinetice dependente de potențial, după prelucrări matematice ale ecuației (4a), se obține expresia:

$$g^m_{ITIES} = \frac{z_C i^I_{C,l} g^{rev}_C + z_A i^I_{A,l} g^{rev}_A}{z_C i^I_{C,l} + z_A i^I_{A,l}} \tag{8a}$$

Din oricare dintre egalitățile lui i^m din relația (4a) și expresia "potențialului mixt" (8a) rezultă expresia densității individuale de curent de la "potențialul mixt".

$$i^m = z_C z_A f i^I_{C,l} i^I_{A,l} \frac{g^{rev}_A - g^{rev}_C}{z_C i^I_{C,l} + z_A i^I_{A,l}} \tag{9a}$$

Cazul a'

Dacă cele două reacții ce compun dielectrodul de transfer al lui C și A decurg sub condițiile (6') și

- pentru cation: transfer de sarcină rapid, difuziune lentă:

$$\eta_C < 0; \qquad k'_{C,c} a^{II}_C >> i^{II}_{C,l}; \qquad i^{II}_{C,l} >> i^I_{C,l} e^{-z_C f \eta_C} \tag{7''}$$

- pentru anion: transfer de sarcină rapid, difuziune lentă:

$$\eta_A > 0; \qquad k'_{A,c} a^I_A << i^I_{A,l}; \qquad i^{II}_{A,l} >> i^I_{A,l} e^{-z_A f \eta_A} \tag{7'''}$$

atunci ecuațiile (2) și (4) se transformă în :

$$i = i^{II}_{A,l}\left(1 - \frac{\bar{k}_{A,c} a^I_A}{\bar{k}_{A,a} a^{II}_A}\right) - i^{II}_{C,l}\left(\frac{\bar{k}_{C,a} a^I_C}{\bar{k}_{C,c} a^{II}_C} - 1\right) \tag{2a'}$$

$$i^m = i^m_C = -i^m_A = i^{II}_{A,l}\left(1 - \frac{k_{A,c} a^I_A}{k_{A,a} a^{II}_A}\right) = i^{II}_{C,l}\left(\frac{k_{C,a} a^I_C}{k_{C,c} a^{II}_C} - 1\right) \tag{4a''}$$

În condițiile $\eta_C \to 0$ și $\eta_A \to 0$ rezultă expresiile "potențialului mixt" și densității individuale de curent de la "potențialul mixt":

$$g^m_{ITIES} = \frac{z_A i^{II}_{A,l} g^{rev}_A - z_C i^{II}_{C,l} g^{rev}_C}{z_A i^{II}_{A,l} - z_C i^{II}_{C,l}} \tag{8a'}$$

$$i^m = z_C z_A f i^{II}_{C,l} i^{II}_{A,l} \frac{g^{rev}_C - g^{rev}_A}{z_A i^{II}_{A,l} - z_C i^{II}_{C,l}} \tag{9a'}$$

Cazul b

Dacă cele două reacții ce compun dielectrodul de transfer al lui C și A decurg sub condițiile (6), sub condiția (7) în privința transferului cationului și sub condiția:

- pentru anion transfer de sarcină lent, difuziune rapidă:

$$\eta_A < 0; \qquad k'_{A,a} a^{II}_A << i^{II}_{A,l}; \qquad k'_{A,c} a^I_A << i^I_{A,l}; \qquad k_{A,a} < k_{A,c} \tag{7^{IV}}$$

atunci ecuațiile (2) și (4) devin:

$$i = i^I_{C,l}\left(1 - \frac{\bar{k}_{C,c} a^{II}_C}{\bar{k}_{C,a} a^I_C}\right) - \bar{k}_{A,c} a^I_A \tag{2b}$$

$$i^m = i^m_C = -i^m_A = i^I_{C,l}\left(1 - \frac{k_{C,c} a^{II}_C}{k_{C,a} a^I_C}\right) = k_{A,c} a^I_A \tag{4b}$$

Din prima egalitate (4b) a lui i^m și în condiția $\frac{i^m}{i^I_{C,l}} \to 0$ se obține expresia "potențialului mixt", $g^m{}_{ITIES}$, care urmărește comportarea potențialului individual de echilibru al cationului $g^{rev}{}_{ITIES,C}$, adică al ionului care se transferă mai rapid în etapa de transfer de sarcină.

Expresia densității individuale de curent de la "potențialul mixt" se obține din a doua expresie (4b) a lui i^m și ținând cont că $g^m{}_{ITIES} \cong g^{rev}{}_{ITIES,C}$:

$$i^m = k'_{A,c}\left(\frac{k'_{C,c}}{k'_{C,a}}\right)^{\sigma_A}\left(\frac{a^{II}_C}{a^I_C}\right)^{\sigma_A} a^I_A \tag{9b}$$

unde:

$$\sigma_A = \frac{\alpha_A z_A}{z_c} \tag{10b}$$

Cazul b'

Dacă cele două reacții ce compun dielectrodul de transfer al lui C și A decurg sub condițiile (6') (7') și

- pentru anion transfer de sarcină lent, difuziune rapidă

$$\eta_A > 0; \qquad k'_{A,a}a_A^{II} >> i_{A,l}^{II}; \qquad k'_{A,c}a_A^{I} >> i_{A,l}^{I}; \qquad k_{A,a} > k_{A,c} \tag{7V}$$

atunci ecuațiile (2) și (4) devin:

$$i = \bar{k}_{A,a}a_A^{II} - i_{C,l}^{II}\left(\frac{\bar{k}_{C,a}a_C^{I}}{\bar{k}_{C,c}a_C^{II}} - 1\right) \tag{2b'}$$

$$i^m = i_C^m = -i_A^m = k_{A,a}a_A^{II} = i_{C,l}^{II}\left(\frac{k_{C,a}a_C^{I}}{k_{C,c}a_C^{II}} - 1\right) \tag{4b'}$$

Urmând procedura de la cazul *b* dar cu $\frac{i^m}{i_{C,1}^{II}} \to 0$, se obține expresia "potențialului mixt", $g^m{}_{ITIES}$, care urmărește comportarea potențialului individual de echilibru al anionului $g^{rev}{}_{ITIES}$, adică al ionului care se transferă mai rapid în etapa de transfer de sarcină și expresia densității individuale de curent de la "potențialul mixt":

$$i^m = k'_{A,a}\left(\frac{k'_{C,c}}{k'_{C,a}}\right)^{\sigma_A}\left(\frac{a_C^{II}}{a_C^{I}}\right)^{\sigma_A}a_A^{II} \tag{9b'}$$

unde:

$$\sigma_A = \frac{-(1-\alpha_A)z_A}{z_C} \tag{10b'}$$

Cazul c

Dacă cele două reacții de electrod ce constituie dielectrodul de transfer decurg sub condițiile (6) și (7') iar:

- pentru cation transfer de sarcină lent, difuziune rapidă:

$$\eta_C > 0; \qquad k'_{C,a}a_C^{I} << i_{C,l}^{I}; \qquad k'_{C,c}a_C^{II} << i_{A,l}^{II}; \qquad k_{C,a} > k_{C,c} \ (7^{vi}) \tag{7VI}$$

atunci ecuațiile (2) și (4) devin:

$$i = \bar{k}_{C,a}a_C^{I} - i_{A,l}^{I}\left(\frac{\bar{k}_{A,a}a_A^{II}}{\bar{k}_{A,c}a_A^{I}} - 1\right) \tag{2c}$$

$$i^m = i_C^m = -i_A^m = k_{C,a}a_C^{I} = i_{A,l}^{I}\left(\frac{k_{A,a}a_A^{II}}{k_{A,c}a_A^{I}} - 1\right) \tag{4c}$$

De această dată $g^m{}_{ITIES}$ urmărește bine $g^{rev}{}_{ITIES,A}$, adică potențialul individual de echilibru al ionului care se transferă cel mai rapid în etapa de transfer de sarcină (când $\frac{i^m}{i_{A,1}^{I}} \to 0$).

$$i^m = k'_{C,a}\left(\frac{k'_{A,a}}{k'_{A,c}}\right)^{\sigma_C}\left(\frac{a_A^{II}}{a_A^{I}}\right)^{\sigma_C}a_C^{I} \tag{9c}$$

unde:

$$\sigma_C = \frac{\alpha_C z_C}{z_A} \tag{10c}$$

Cazul c'

Dacă cele două reacții componente ale dielectrodului au loc sub condiția (6') și (7''') și

- pentru anion transfer de sarcină lent, difuziune rapidă:

$$\eta_C > 0; \qquad k'_{C,a}a_C^{I} >> i_{C,l}^{I}; \qquad k'_{C,c}a_C^{II} >> i_{A,l}^{II}; \qquad k_{C,a} < k_{C,c} \tag{7VII}$$

atunci ecuațiile (2) și (4) se simplifică la

$$i = i_{A,l}^{II}\left(1 - \frac{\bar{k}_{A,c}a_A^{I}}{\bar{k}_{A,a}a_A^{II}}\right) - \bar{k}_{C,c}a_C^{II} \tag{2c'}$$

$$i^m = i_C^m = -i_A^m = i_{A,l}^{II}\left(1 - \frac{k_{A,c}a_A^{I}}{k_{A,a}a_A^{II}}\right) = k_{C,c}a_C^{II} \tag{4c'}$$

"Potențialul mixt" g^{m}_{ITIES} urmărește bine $g^{rev}_{ITIES,A}$ (A fiind ionul ce se transferă mai rapid în etapa de transfer de sarcină).

Expresia lui i^{m} este:

$$i^{m} = k'_{C,c}\left(\frac{k'_{A,a}}{k'_{A,c}}\right)^{\sigma_C}\left(\frac{a^{II}_{A}}{a^{I}_{A}}\right)^{\sigma_C} a^{II}_{C} \qquad (9c')$$

unde:

$$\sigma_C = \frac{-(1-\alpha_C)z_C}{z_A} \qquad (10c)$$

Concluzii

Ecuațiile pentru "potențialul mixt" și pentru densitatea individuală de curent de la "potențialul mixt" arată care sunt cantitățile care pot controla sau determina valorile acestor mărimi din situația de i=0, $g_{ITIES} = g^{m}_{ITIES}$.

"Potențialul mixt" urmărește cu atât mai bine potențialul individual de echilibru al ionului care se transferă mai rapid în etapa de transfer de sarcină cu cât densitatea curentului de schimb a acestuia este mai mare comparativ cu aceea a perechii sale din electrolitul CA.

Ecuația (2), în variantele ei particularizate, oferă posibilitatea obținerii densității individuale de curent de la "potențialul mixt" (P=0) fie din analiza Tafel a curbei de polarizare, fie din determinarea rezistenței de polarizare.

Aceasta este situația pentru cazul a și cazul a' când se obține pentru P—>0 expresia lui i^{m}. Pentru cazurile b și b', c și c' nu se poate obține mărimea i^{m} din nici una dintre cele două interpretări. Pentru cazul b și cazurile b' rezultă marimea i^{o}_{C} iar pentru cazurile c și c' mărimea i^{o}_{A}.

De asemenea, din expresiile lui g^{m}_{ITIES} se poate observa care este ionul ce poate controla mărimea acestuia, iar din expresiile lui i^{m}, care sunt parametrii cinetici care influențează mărimea acestuia.

Bibliografie

1. GAVACH, C., J. Chim. Phys., **70**, nr. 10, 1973, p. 1478
2. GAVACH, C., SETA, P. și HENRY, F., Bioelectrochem. Bioenerg., **1**, 1974, p. 329
3. GAVACH, C., B. d'EPENOUX și F. HENRY, J. Electroanal. Chem., **64**, 1975, p. 107
4. KORYTA, P., VANYSEK, P. și BREZINA, M., J. Electroanal. Chem., **67**, 1976, p. 263
5. KORYTA, J., VANYSEK, P. și BREZINA, M., J. Electroanal. Chem., **75**, 1977, p. 211
6. SAMEC, Z., J. Electroanal. Chem., **99**, 1979, p. 197
7. MELROY, O.R. și BUCK, R.P., J. Electroanal. Chem., 136, 1982, p. 19
8. MIHAILCIUC, C., Rev. Roum. Chim., în curs de publicare
9. MIHAILCIUC, C., Rev. Roum. Chim., în curs de publicare
10. MIHAILCIUC, C., Rev. Roum. Chim., în curs de publicare
11. MIHAILCIUC, C., Rev. Chim. (București),**49**, nr. 9, 1998
12. VETTER, K.J., Z. Elektrochem., **56**, 1952, p. 797
13. VETTER, K.J., J. Physik. Chem., **194**, 1952, p. 931
14. VETTER, K.J., Z. Elektrochem., **56**, 1952, p. 931

Intrat în redacție: 12 III 1998

IOANA PÎRVAN
MARIA RĂDULESCU
DUMITRA LUCAN
TEODOR VIȘAN

Influența unor anioni și a oxigenului dizolvați în mediu asupra oxidării și hidrurării aliajelor zircaloy-4 și Zr-2,5%Nb

C.Z.: 544.17

The primary heat transport medium-heavy water in CANDU reactors - is kept alkaline (at approximately pH 10.5, using LiOH) in order to control the transport of corrosion products from the structural materials. In some situations, the primary heat transport medium can be contaminated by ions of Cl^-, F^- and dissolved oxygen.

To this purpose there were performed corrosion tests, at high temperature and pressure, in aqueous solutions of NaF, NaCl and LiOH at pH=10.5, with oxygen addition in the range of concentration between 0.1÷ 10000 ppm, to establish the ions Cl^-, F^- and dissolved oxygen effect and their maximum permissible values. The electrochemical measurements through cyclic polarization were performed in the presence of Cl^- and F^- ions

The conclusion referring to the oxidation and hydriding behaviour of zircaloy-4 and Zr-2.5%Nb samples were obtained through gravimetric determinations, electrochemical measurements (cyclic polarization and impedance spectroscopy) and visual and metallographic examinations of tested samples, in the presence of each contaminant.

În reactoarele cu apă presurizată, agentul de răcire este menținut alcalin ($pH \cong 10,5$) prin folosirea LiOH, cu scopul de a asigura o concentrație redusă a produșilor de coroziune insolubili, făcându-i ușor filtrabili [1].

Contaminarea agentului de răcire cu diferite substanțe chimice poate reduce semnificativ rezistența la coroziune (oxidare și hidrurare) a aliajelor de zirconiu, în funcție de agresivitatea și concentrația contaminantului.

În timpul funcționării reactorului nuclear, contaminarea mediului poate avea loc pe diverse căi [2]:

- introducerea accidentală a apei contaminate în circuitul primar, cea mai periculoasă contaminare fiind cea cu ioni de clor;
- degradarea tecilor elementelor combustibile, ceea ce conduce la contaminarea cu ioni de fluor proveniți din combustibilul nuclear fisionabil (UO_2), care conține 340÷ 560 ppm F^- sub formă de CaF_2;
- radioliza apei, care poate conduce la creșterea concentrației de oxigen dizolvat în mediu.

Prezența acestor contaminanți peste limita admisă conduce la creșterea neomogenității chimice, având drept consecință oxidarea neuniformă a grăunților de zirconiu, așa încât legătura coerentă dintre grăunții cristalini de ZrO_2 și cei de zirconiu metalic este slăbită și, în final, grăunții cristalini se reduc. Pe măsură ce grăunții cristalini se reduc în dimeniuni, simultan are loc monoclinică structurii oxidului de zirconiu, de la cea monoclinică la cea tetragonală sau cubică, însoțită de reducerea apreciabilă a volumului specific al ZrO_2 [3,4]. Această transformare poate cauza formare porilor cu dimensiuni de 10 ÷ 15Å, care conduc la accelerarea difuziei oxigenului la interfața oxid/metal [5,6].

Dr. ing. PÎRVAN IOANA, dr. chim. RĂDULESCU MARIA, ing. LUCAN DUMITRA, Institutul de Cercetări Nucleare Pitești și prof. dr. ing. VIȘAN, T., Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

De aceea, rezultatul contaminării agentului termic cu ioni de Cl^- și F^- peste limita admisă este oxidarea localizată accelerată și hidrurarea intensă a aliajelor de zirconiu. De asemenea, în prezența unor concentrații ridicate de oxigen dizolvat în mediu se obțin oxizi de zirconiu neuniformi, cu aspect poros și hidruri de dimensiuni mai mari.

Pentru a studia influența acestor contaminanți din agentul de răcire asupra oxidării și hidrurării aliajelor de zirconiu s-au efectuat următoarelor teste de coroziune:

- autoclavizări statice la 310 și 360°C și determinări electrochimice prin polarizare ciclică în soluții apoase de NaCl și NaF;
- autoclavizări statice la 310 și 360°C în apă litiată cu pH = 10,5 și în prezența oxigenului dizolvat în mediu.

Rezultatele experimentale s-au obținut prin determinări gravimetrice, măsurători electrochimice și examinări vizuale și microscopice.

S-a stabilit efectul acestor contaminanți și valorile maxime permise, în funcție de agresivitatea lor.

Partea experimentală

Testele de coroziune la temperatură și presiune ridicată (310÷ 360°C și 10÷ 17MPa) s-au efectuat în autoclave statice de un litru tip "Prolabo", în soluții apoase de NaCl și NaF, la concentrații ale ionilor de Cl^- și F^- de 5,; 10; 50; 100; 1000 și 10000 ppm, și în prezența a 0,1; 1 și 10 ppm de O_2 dizolvat în mediu prin adaos de apă oxigenată. Având în vedere că în mediile contaminate cu Cl^- și F^-, aliajele de zirconiu sunt supuse la coroziune "pitting", acest tip de coroziune s-a studiat și prin metode electrochimice.

Determinările electrochimice prin polarizare ciclică s-au efectuat la temperatura de 20 și 80°C, în soluții de NaCl și NaF cu concentrații diferite de halogen: 0,1 și 10 ppm. De asemenea, s-au efectuat măsurători și în soluții cu pH=10,5 (reglat cu LiOH), în prezența aceloraşi concentrații de Cl^- și F^-. Testele de polarizare ciclică s-au efectuat pe un domeniu de variație a potențialului de 2000 mV, pornind de la potențialul de coroziune, viteza de baleiere a potențialului fiind de 1 mV/s. Pentru determinarea potențialului de inițiere a coroziunii "pitting" (E_i), s-a folosit metoda potențiostatică, iar potențialul de pasivare a acestei coroziuni (E_p) s-a determinat utilizând metoda galvanostatică.

O parte din electrozii testați electrochimic au fost autoclavizați în abur la 400°C și 10 MPa timp de 72 h, pentru evidențierea atacului localizat. Mediul de testare a fost degazat inițial prin barbotare cu argon timp de 60 min. Probele testate au fost prelevate din tub de zircaloy-4 și din tub de presiune de Zr-2,5% Nb.

Înainte de testare, suprafața probelor a fost pregătită prin polizare mecanică fină, degresare în amestec ternar de solvenți organici (alcool etilic, acetonă și benzen) și decapare în acid nitrofluorhidric, conform ASTM G2-1988.

Având în vedere agresivitatea mediului de testare, s-au executat cicluri de autoclavizare de 3,7 și 15 zile, în total 25 zile, la începutul fiecărui ciclu reînnoindu-se mediul de testare.

În cazul testelor de autoclavizare executate în prezența oxigenului dizolvat, probele din Zr-2,5% Nb au fost preoxidate după decapare. Preoxidarea s-a realizat prin expunere în abur la 400°C și 10,3 MPa timp de 120 h, obținându-se un strat de oxid de circa 1 μm grosime. Timpul de testare, în acest caz, a fost de circa 75 de zile.

Cinetica de oxidare a probelor testate s-a determinat pe baza variațiilor în greutate după diferite perioade de testare. Aspectul probelor după testare, ca și oxizii și hidrurile formate, au fost examinate vizual și prin microscopie metalografică. Caracteristicile protectoare ale oxizilor formați s-au determinat prin măsurători de impedanță electrochimică, în soluție neutră de K_2SO_4-0,2M.

Rezultate experimentale

Teste efectuate în prezența anionilor de Cl- și F-

Autoclavizări la temperatură și presiune ridicată

Probele din Zr-2,5% Nb și din zircaloy-4 testate în prezența a 100, 1000 și 10000 ppm de Cl^-, la 310 și 360°C, au prezentat, în general, un aspect negru, lucios și uniform. S-au format oxizi aderenți, continui și uniformi, a căror grosime a crescut cu creșterea concentrației ionilor de clor și a temperaturii (la aceeași concentrație de ioni). Nu s-a evidențiat un proces de hidrurare accelerată.

Creșterea în greutate s-a mărit cu creșterea concentrației ionilor de clor și a temperaturii (la aceeași concentrație de ioni). La 310°C, probele de zircaloy-4 au avut creșteri în greutate mai mari decât cele din Zr-2,5%Nb, în special, la concentrația de 10000 ppm Cl^-. În schimb, la 360°C, probele din Zr-2,5% Nb au avut creșteri în greutate mai mari, pe măsură ce durata de testare a crescut. Creșterea în greutate a probelor din Zr-2,5% Nb a devenit mai evidentă odată cu creșterea concentrației ionilor de clor. Astfel, la 100 ppm de Cl^-, ea a avut loc după 15÷ 20 de zile de testare, la 1000 ppm de Cl^-, după 3 ÷ 10 zile, la 10000 ppm de Cl^-, chiar după primele trei zile de testare (fig. 1).

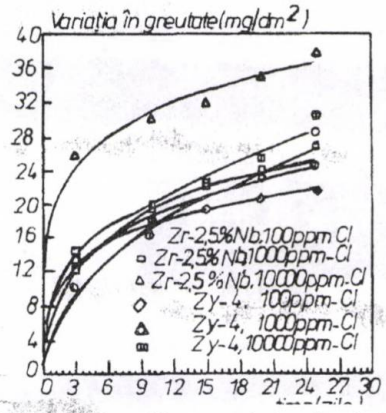
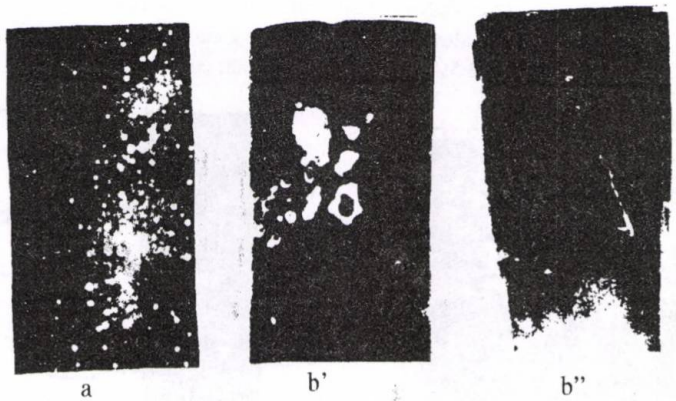


Fig. 1. Cinetica de oxidare a probelor din aliaj de Zr testate în prezență de NaCl la 360°C și 10 MPa



a b' b"

Fig. 2.. Aspectul probelor din zircaloy-4 testate în prezență de NaF (x3)
a) 310°C - mediu contaminat cu 100 ppm F^-;
b) 360°C - mediu contaminat cu 10 ppm F^-

Deci, în prezența ionilor de clor, probele din Zr-2,5%Nb au prezentat o susceptibilitate la coroziune mai mare decât probele din zircaloy-4, cu creșterea temperaturii de testare (oxizii formați fiind mai groși). Deși în prezența a 1000 ppm de Cl^- nu s-au obținut creșteri în greutate semnificative după 25 de zile de testare la 310°C, având în vedere că panta curbei cinetice crește semnificativ cu timpul, mai ales la 360°C (fig. 1), nu se recomandă depășirea concentrației de 100 ppm de Cl^-.

Procesul de coroziune evidențiat în prezența ionilor de fluor a fost, în general, mult mai accelerat, manifestat atât prin creșteri mari de greutate sau pierderi în greutate, cât și prin formarea unui oxid gros și neuniform, precum și prin existența unui proces de hidrurare accelerat.

Probele din Zr-2,5%Nb și din zircaloy-4 testate la 310°C, în prezența a 10 ppm și 50 ppm de F^-, au prezentat un aspect negru, lucios și uniform. Oxizii formați au fost subțiri, uniformi și aderenți.

În prezența a 100 ppm de F^-, aspectul probelor din Zr-2,5% Nb a devenit cenușiu deschis, cu nuanțe de cafeniu, iar aspectul probelor din zircaloy-4 a devenit cenușiu deschis, presărat cu puncte albe de oxid de zirconiu (fig. 2a). Creșterea în greutate s-a mărit semnificativ cu durata de testare, probele din zircaloy-4 fiind mult mai susceptibile la coroziune decât cele din Zr-2,5% Nb. Astfel, cinetica de coroziune a probelor din zircaloy-4 a avut o variație liniară bruscă, după primele trei zile de testare, iar a probelor din Zr-2,5%Nb, după circa 10 zile. După 25 de zile, probele din zircaloy-4 au avut o creștere în greutate de circa 424 mg/dm^2, iar probele din Zr-2,5%Nb, de circa 228 mg/dm^2. Oxizii formați au fost groși (circa 30 μm, pe probele din zircaloy-4, și circa 15 μm, pe cele din Zr-2,5%Nb), neaderenți și neuniformi (fig. 3a și 3b).

La 360°C, în prezența a 10 ppm de F^-, pe probele din zircaloy-4 s-a evidențiat o coroziune localizată accelerată, după circa 10 zile de testare (fig. 2b). Pe probele din Zr-2,5%Nb procesul de coroziune s-a desfășurat mai lent, dar neuniform, înregistrându-se pierderi în greutate după circa 20 de zile, datele cinetice fiind foarte împrăștiate. S-au format oxizi groși, neuniformi și neaderenți (fig. 3c).

Procesul de hidrurare s-a accelerat, dimensiunea și cantitatea hidrurilor crescând cu creșterea concentrației ionilor de fluor. Probele din zircaloy-4 au manifestat o tendință de hidrurare mult mai accelerată decât cele din Zr-2,5% Nb (fig. 4) întrucât prezența particulelor intermetalice în zircaloy-4 a favorizat pătrunderea hidrogenului în material și apoi precipitarea lui sub formă de hidruri în cantitate apreciabilă.

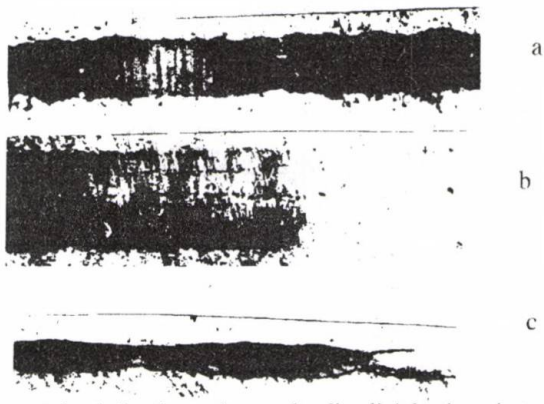


Fig. 3. Aspectul oxizilor formați pe probe din aliaj de zirconiu testate la 310°C (a,b) și 360°C (c) în prezență de NaF (x500)
a) Zr-2,5%Nb-mediu contaminat cu 100 ppm F^-;
b) Zircaloy-4-mediu contaminat cu 100 ppm F^-;
c) Zr-2,5%Nb-mediu contaminat cu 10 ppm F^-;

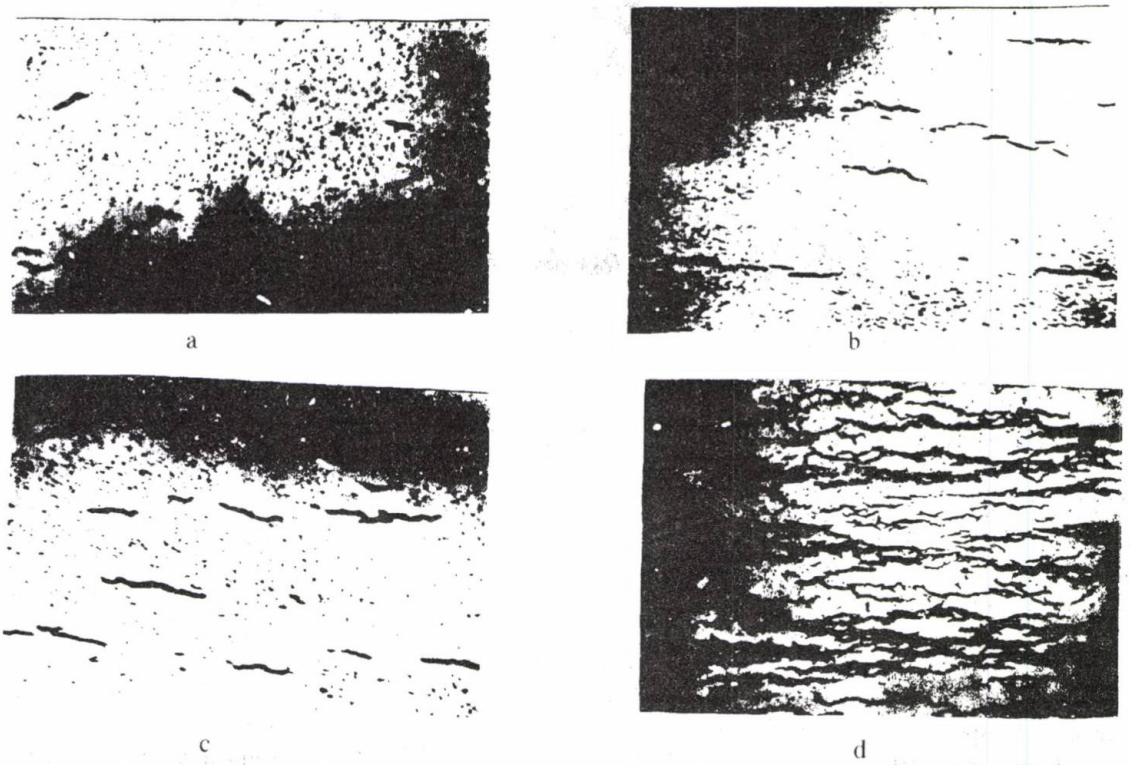


Fig. 4. Aspectul hidrurilor formate pe probele din aliaj de zirconiu testate la 310°C în prezență de NaF (x250)
a) Zr-2,5%Nb-mediu contaminat cu 10 ppmF^-; b) Zircaloy-4-mediu contaminat cu 10 ppmF^-;
c) Zr-2,5%Nb-mediu contaminat cu 100 ppmF^-; d) Zircaloy-4-mediu contaminat cu 100 ppmF^-

Stratul de oxid poros format, însă, pe probele din Zr-2,5%Nb, în prezența ionilor de fluor, a permis pătrunderea și acumularea hidrogenului în cantitate sporită la interfața oxid/metal, dar și degajarea hidrogenului gazos la interfața oxid/mediu.

Determinări electrochimice

Analiza prin metode electrochimice (polarizare ciclică, potențiostatică și galvanostatică) a avut scopul de a pune în evidență coroziunea "pitting" și de a determina parametrii coroziunii "pitting". Rezultatele experimentale au evidențiat următoarele aspecte:

1. Creșterea concentrației de Cl^- și F^- (fig. 5a și 5b) a condus la: creșterea curentului anodic, micșorarea domeniului de pasivare, creșterea suprafeței buclei de histerezis și scăderea potențialului de inițiere și de pasivare a coroziunii "pitting", deci, implicit accelerarea acesteia (fig. 6a). O creștere a concentrației de halogen de 10 ori a determinat, în general, un salt de potențial de minimum 50 mV.

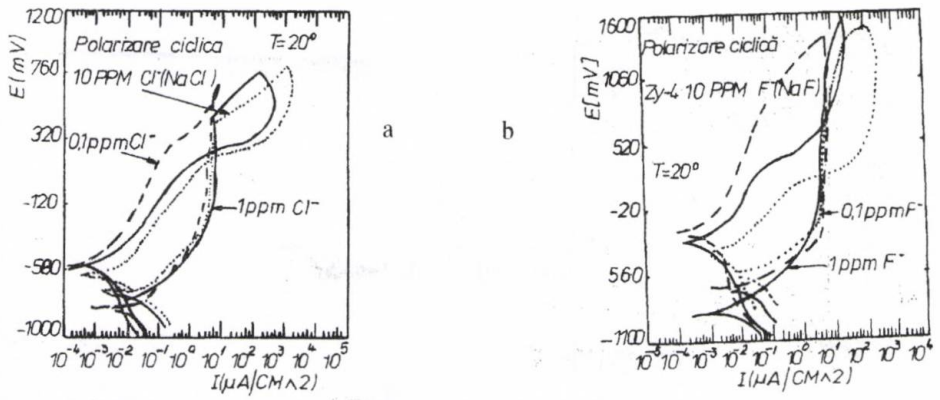


Fig. 5. Curbele de polarizare pentru zircaloy-4 în soluții conținând clor și fluor la 20°C

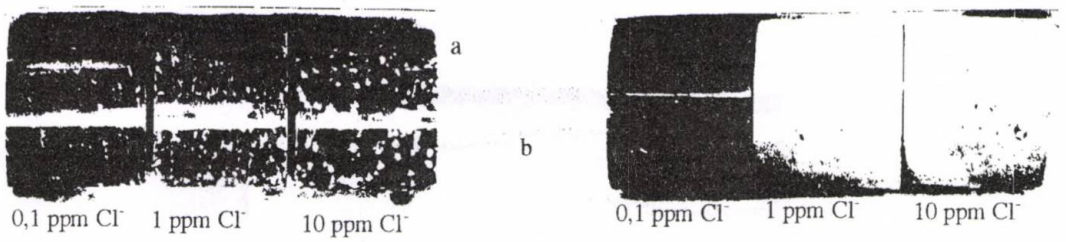


Fig. 6. Aspectul probelor din zircaloy-4 autoclavizate în abur la 400oC și 10 MPa timp de 72 h după testarea electrochimică în prezența ionilor de Cl- (x3): a -probe testate în soluție de NaCl la 20°C; b - Probe testate în soluție de NaCl + LiOH la 20°C

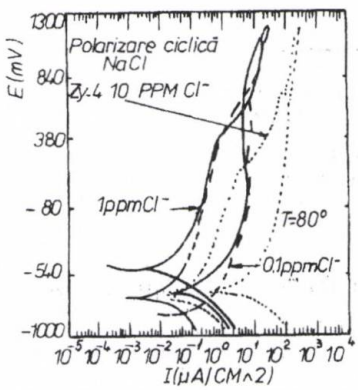


Fig. 7. Curbele de polarizare ciclică pentru zircaloy-4 în soluție conținând Cl la 80°C

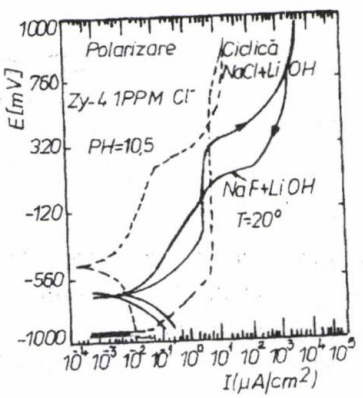


Fig. 8. Curbele de polarizare ciclică pentru zircaloy-4 în soluții de NaCl+LiOH și NaF+LiOH la 20°C

2. Coroziunea "pitting" s-a manifestat mai slab în prezența fluorurilor decât în prezența clorurilor. S-a stabilit un nivelul de prag de 0,1 ppm de F^-, din NaF, sub care nu s-a produs coroziunea "pitting" (fig. 5b).

3. Prezența LiOH în soluțiile de cloruri și de fluoruri a intensificat efectul corosiv al Cl^- și F^-, la toate concentrațiile (fig. 6b).

4. Creșterea temperaturii (fig. 7) a condus la: scăderea curentului anodic, mărirea domeniului de pasivare și micșorarea suprafeței buclei de histerezis. Odată cu creșterea temperaturii a avut loc o agitație termică mai mare, accesul ionilor agresivi la suprafața metalului a fost mai uniform, conducând, implicit, la o coroziune accelerată mai uniformă.

5. Prezența LiOH a condus, în general, la scăderea potențialelor de inițiere și de pasivare și la accelerarea coroziunii "pitting", în special la 80°C.

6. Ionii de F^- au fost mai agresivi decât cei de Cl^- în soluții conținând LiOH (pH=10,5), atât la 20°C cât și la 80°C (fig. 8).

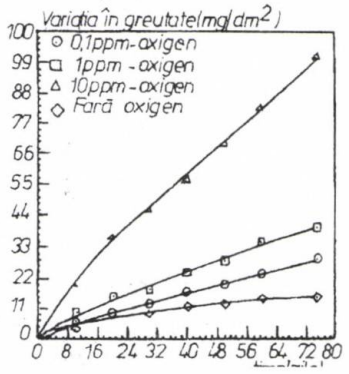


Fig. 9. Cinetica de oxidare a probelor Zr-2,5%Nb testate la 310°C în apă litiată cu adaos de oxigen

a

Fig.10. Aspectul oxizilor (x500) și al hidrurilor (x200) pe probele din Zr-2,5%Nb testate la 310°C în apă litiată cu adaos de oxigen
a) Probe testate în prezența a 0,1 ppm de O_2

b

Fig.10. Aspectul oxizilor (x500) și al hidrurilor (x200) pe probele din Zr-2,5%Nb testate la 310°C în apă litiată cu adaos de oxigen
b) Probe testate în prezența a 10 ppm de O_2

Teste efectuate în prezența oxigenului

Oxigenul dizolvat în mediu peste limita maxim admisă (0,07 ppm) influențează nefavorabil comportarea la coroziune a aliajului Zr-2,5%Nb.

Aspectul oxidului format pe probele testate a fost diferit, în funcție de concentrația de oxigen, astfel:

- pe probele testate în prezența a 0,1 ppm de O_2: oxid negru, lucios, uniform și aderent;
- pe probele testate în prezenta a 1 ppm de O_2: oxid negru, aderent, cu porțiuni mate;
- pe probele testate în prezența a 10 ppm de O_2: oxid negru, lucios și aderent, după primele cicluri de testare; oxid mat, după 30 ÷ 40 de zile; oxid brun-roșcat, mat și cu urme de oxid alb pe toată suprafața probelor, pe măsură ce durata de testare a crescut.

Rezultatele experimentale privind creșterea în greutate și variația acesteia în funcție de durata testării, prezentate în figura 9, arată că procesul de coroziune a probelor din Zr-2,5%Nb depinde, în mod evident, de concentrația oxigenului dizolvat în mediul de testare. Astfel, în prezența a 0,1 ppm și a 1 ppm de O_2, creșterea în greutate se mărește cu durata testării, fiind mai mare decât în cazul testării în lipsa oxigenului, în special, după 40 ÷ 50 de zile, dar nu se manifestă o coroziune accelerată. Oxidarea se accelerează în prezența a 10 ppm de O_2, înregistrându-se creșteri în greutate corespunzătoare punctului de tranziție de la cinetica cubică la cea liniară (circa 40 mg/dm^2), după 30 de zile de testare.

În figura 9, se observă că panta curbelor cinetice, în prezența a 0,1 ppm și a 1 ppm de O_2, crește relativ ușor cu timpul de testare, pe când panta curbei cinetice, în prezența a 10 ppm, are o variație mai rapidă. Grosimea oxizilor formați după 75 de zile de testare a crescut cu concentrația de oxigen. Oxizii formați în prezenta a 0,1 ppm și a 1 ppm de O_2 au fost uniformi și compacți, iar cei formați pe probele testate în prezența a 10 ppm de O_2 au fost neaderenți și cu aspect poros (fig. 10).

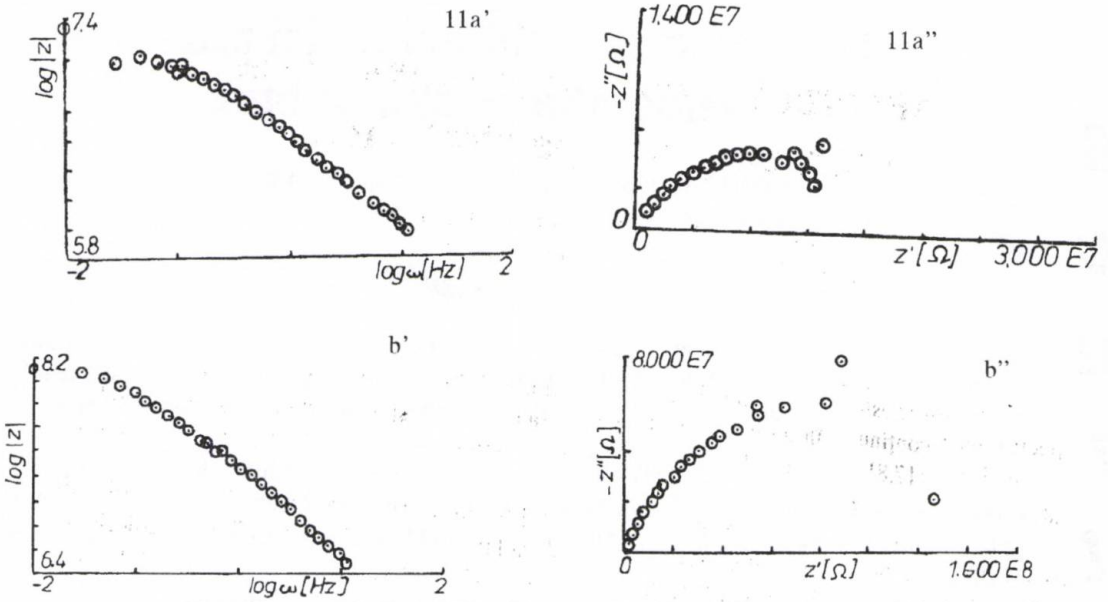


Fig. 11.Diagramele Bode și Nyquist pentru filmele de oxid formate pe probele din Zr-2,5% Nb testate în prezența oxigenului.
a', a"- oxid cu grosimea 3,8 μm format în mediu cu 1 ppm de O_2;
b', b"- oxid cu grosimea de 7 μm format în mediu cu 10 ppm de O_2

Curbele Bode și Nyquist aferente probelor având un film de oxid cu grosimea de 3,8 μm, format în prezența a 1 ppm O_2 (fig. 11a) și respectiv de 7 μm, format în prezența a 10 ppm de O_2 (fig. 11b), au indicat formarea unui film de oxid neomogen, cu caracter poros, în care procesul de oxidare a fost controlat de transportul oxigenului prin difuzie. Impedanța globală a filmului de oxid cu grosimea de 3,8 μm a fost de 4,27 MΩ, iar a celui cu grosimea de 7 μm a fost de 18,92 MΩ.

Cantitatea și mai ales dimensiunea hidrurilor au crescut în mod evident în prezența a 10 ppm de O_2 (fig. 10). Oxidul format în aceste condiții, având un caracter mai puțin compact, a favorizat accesul hidrogenului și acumularea lui în cantitate mai mare la interfața oxid/metal, de unde o parte a difuzat în material și a precipitat sub formă de hidruri.

Creșterea temperaturii cu circa 50°C, în prezența a 0,1 ppm de O_2, a accelerat fenomenul de coroziune, în special de oxidare, oxizii fiind mai groși și cu aspect mai neuniform. S-a remarcat, de asemenea, o creștere a dimensiunilor hidrurilor.

Având în vedere rezultatele experimentale și creșterea posibilă a temperaturii în timpul funcționării reactorului, se recomandă să nu se depășească concentrația de oxigen de 0,1 ppm.

Concluzii

Contaminarea agentului termic cu ioni de Cl^- peste 10 ppm și cu ioni de F^- peste 5 ppm a accelerat oxidarea și hidrurarea aliajelor de zirconiu testate, susceptibilitatea la coroziune a celor două aliaje (zircaloy-4 și Zr-2,5%Nb), funcție de concentrația acestor ioni, fiind dependentă de temperatură.

În prezența contaminării cu ioni de F-, aliajul zircaloy-4, comparativ cu aliajul Zr-2,5%Nb, a fost mai susceptibil la oxidare localizată accelerată și s-a hidrurat mult mai intens.

Coroziunea în prezența ionilor Cl^-, în special, și F^- s-a inițiat prin coroziune "pitting".

Prezența a 10 ppm de O_2 dizolvat în mediu a accelerat oxidarea și hidrurarea aliajului Zr-2,5%Nb, comparativ cu zircaloy-4. Valoarea lui n din ecuația cinetică $\Delta W\text{-}k_1 t^n$, mai apropiată de 1 pentru Zr-2,5%Nb decât pentru zircaloy-4 (0,71 față de 0,28), sugerează că viteza de oxidare este controlată de un proces dependent de concentrația oxigenului în soluție. Difuzia mărită a oxigenului, favorizată de dimensiunile mai mici ale cristalelor din filmele de oxid formate pe Zr-2,5%Nb și de prezența Nb_2O_5, a determinat formarea unor oxizi mai groși și cu porozitate mărită. Acești oxizi au permis și accesul hidrogenului în cantitate este mai la interfața oxid/metal, de unde o parte s-a absorbit în material.

Bibliografie

1. URBANIC, V.F., Observations of Accelerated Hydriding in Zirconium Alloys, ASTM-STP-824, 1982
2. JOHNSON, A.B. jr., Aqueous Corrosion and Hydriding of Zirconium Alloys in Nuclear Reactor Environments, Proc. 4th Int. Cong. on Met. Corr., Amesterdam, septembrie 1969
3. BISHOP, C.R., Corrosion, **19**, 1973
4. BROWN, C.R., J. Nucl. Mater., **58**, nr. 3, 1975
5. HACKERMANN, K.H., Interactions of Chemical Reactions, Transport Processes and Flow, Physiical Chemistry, VII, 1975
6. *** IAEA-TEC DOC - 684, Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants, 1993

Intrat în redacție: 31.03.1998

scurtă comunicare

Separarea unor cationi toxici prin cromatografia pe strat subțire

CONSTANTIN MĂRUȚOIU, IOAN GOGOAȘĂ, FLORENȚA DOGAR, RODICA CONSTANTINESCU

În ultima perioadă, cromatografia pe strat subțire cuplată cu o se serie de tehnici spectrometrice, este tot mai mult utilizată în analiza anorganică [1-3]. Cu ajutorul acestei tehnici s-a analizat conținutul în metale din apa râurilor și mărilor [4-6], din placenta umană [3], și din cationii toxici [7,8].

Cationii au fost separați pe plăci cu alumină [9], silicagel [3, 10-13], celuloză [14-16], PEI-celuloză [17], carboximetilceluloză [18], PAB-celuloză [19], dietil-2-(hidroxipropil)aminoetilceluloză [20], schimbători de ioni organici [21, 22] și anorganici [23], silicagel impregnat [8, 24-27] și faze modificate chimic [3, 28].

Fazele mobile utilizate la separarea cationilor au fost corelate cu fazele staționare utilizate. Astfel, în cazul aluminei s-a folosit acid clorhidric în amestec cu clorură stanoasă și tiocianat de sodiu în concentrații diferite [9]. Plăcile cu silicagel au fost developate cu acid clorhidric, acid azotic sau acid sulfuric în concentrații diferite [10], toluen-cloform (50:1, v/v), benzen - metilizopropilcetonă (50:1, v/v) [3], acetonă - acetat de etil - benzen (7:1:3, v/v), butilamină - acetonă - acid formic (2:6:2 v/v) [11]. Celuloza a fost eluată cu butanol - acid clorhidric 12N-dioxan (5:1:4, v/v), etanol - izobutanol - acid clorhidric concentrat - apă, (60:30:5.5, v/v) [16]. Plăcile cu PEI - celuloză au fost developate cu acid sulfuric 0,1 mol/dm^3 - dioxan (7:3, 1:1, 3:7, v/v) [17], iar PAB - celuloza a fost developată cu acid sulfuric (0,01; 0,1;1, mol/dm^3) și acid sulfuric-sulfat de amoniu (0,01; 0,1; 1, mol/dm^3) [19].

Plăcile preparate cu schimbători de ioni au fost developate cu acid clorhidric în metanol, acid clorhidric și acid acetic-acid clorhidric [21], dioxan-acid azotic 0,1M (8:12, v/v) [23].

Eluarea silicagelului impregnat s-a făcut cu acid azotic în concentrații diferite [24], piridină-benzen-acid acetic-apă (v/v) (6:5:8:4 v/v), butanol-benzen-acid formic (5:10:9 v/v) și piridină-benzen-acid acetic-apă (5:5:4:1, v/v) [27].

Fazele staționare modificate chimic au fost developate cu acetonă-trifluoroacetilacetonă (90:10, v/v) [28] și metanol-apă-acid acetic (50:30:4, v/v) [3].

Detecția cationilor s-a realizat prin pulverizarea plăcilor developate cu o serie de reactivi:

- soluție 5% de dietiltiocarbamat de sodiu în alcool etilic [16];
- soluție apoasă 0,02% de arsenazo III [10];
- soluție alcoolică 1% de 8-hidroxiqinoleină și expunere în vapori de amoniac [24];
- soluție de roșu de alizarină, soluție de dimetilglioximă în etanol, soluție de tiocianat de amoniu în etanol, soluție de difenilcarbazidă, soluție de ferocianură, soluție de clorură stanoasă, soluție de ditizonă, rodizonat și sulfură de amoniu [15];
- soluție 0,1% de PAN în alcool etilic, soluție 0,1% de p-dimetilaminobenzilidenrodamină în alcool, soluție 2% 8-hidroxiqinoleină în cloroform și examinare în UV la λ=254 nm pentru Fe^{3+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Pt^{4+}, Ag^{+}, Bi^{3+} și Hg^{2+} [14];
- soluție 0,1% β-naftol în metanol [27];
- soluție alcoolică 0,1% de piridin -2-aldehid-2-furoilhidrazonă și acid rubeanic [29].

În această lucrare s-a propus separarea unui amestec de cationi toxici pe plăci cromatografice preparate din celuloză MN (Macherey-Nagel) și silicagel modificat chimic cu mercaptopropiltrimetoxisilan, precum și pe plăci cu silicagel R impregnate cu o soluție 20% de piperazină.

Partea experimentală

Plăcile cromatografice cu silicagel R, celuloză MN (Macherey-Nagel) și celuloză MN în amestec cu silicagel R modificat chimic cu mercaptopropiltrimetoxisilan (1:1, g/g), au fost preparate prin solvirea în apă distilată a liantului organic CM-celuloză și agar-agar (1:1, g/g) în concentrație de 3% [30], după care s-au adăugat pulberile de silicagel R și celuloză MN în

Tabelul 1

VALORILE R_f x 100 ALE CATIONILOR TOXICI STUDIAȚI

Nr. crt.	Cationii studiați	R_f x 100				
		Faza mobilă A			Faza mobilă B	
		Silicagel R	Celuloză MN	Celuloză MN-SMC (1:1, g/g)	Silicagel R	Silicagel R impregnat cu PIP
1	Cr^{3+}	70	84	80	25	63
2	Cd^{2+}	70	85	0	27	48
3	Pb^{2+}	60	73	10	21	54
4	Bi^{3+}	35	54	25	22	38
5	Hg^{2+}	90	70	72; 50	84	69
6	Co^{2+}	80	90	80	13	84
7	Cu^{2+}	75	70	12	34	32

Faza mobilă A: piperazină 20% - metanol-acid acetic (30:65:5, v/v).
Faza mobilă B: butanol-benzen-acid acetic (50:31:20, v/v)
SMC - Silicagel modificat chimic
PIP - Piperazină

amestec cu silicagel R modificat chimic cu mercaptopropiltrimetoxisilan. Pasta astfel obținută a fost depusă pe plăci de sticlă 20x20x0,3 cm, în grosime de 0,3 mm, cu ajutorul unui dispozitiv special.

Impregnarea plăcilor cu silicagel R s-a realizat prin eluarea acestora cu soluție 20% de piperazină în apă distilată timp de 4 h.

Soluțiile standard 0,1% în apă distilată ale cationilor studiați (tabelul 1), s-au pipetat pe plăcile cromatografice cu ajutorul unui micropipete Brand. Fazele mobile utilizate au fost amestecurile formate din piperazină 20%-metanol-acid acetic (30:65:5, v/v) pentru plăcile cu silicagel R, celuloză MN și amestecul celuloză MN - silicagel R modificat chimic cu mercaptopropiltrimetoxisilan și butanol - benzen - acid acetic (50:30:20, v/v) pentru silicagel R și silicagel R impregnat cu piperazină 20%.

După developare, plăcile se lasă în nișă 15 min, după care se pulverizează cu soluția de vizualizare ditizonă 0,1% în alcool etilic. Rezultatele obținute sunt redate în tabelul 1.

Discuții și concluzii

Utilizând piperazina ca agent de complexare, fie în faza mobilă, fie prin impregnarea fazei staționare, se poate observa din tabelul 1 că cele mai bune rezultate se obțin pe straturile cu silicagel R modificat chimic cu mercaptopropiltrimetoxisilan în amestec cu celuloză MN (1:1, g/g) folosind ca fază mobilă soluția de piperazină 20% - metanol - acid acetic (30:65:5, v/v) și silicagel R impregnat cu piperazină 20%, iar ca fază mobilă butanol-benzen-acid acetic (50:30:20, v/v).

La separarea pe straturile din celuloză MN în amestec cu silicagel modificat chimic cu mercaptopropiltrimetoxisilan pentru ionul mercur apar două spoturi distincte datorită formării a doi complecși ai mercurului cu piperazină și gruparea -SH din silicagelul modificat chimic.

Prin utilizarea celor două separări pe silicagel R impregnat cu piperazină și celuloză MN în amestec cu silicagel modificat chimic se pot separa și identifica toți cei șapte cationi toxici.

Bibliografie

1. MOHAMAD, A. și KHAN, M.A.M., J. Chromatogr., 642, 1993, p. 455
2. ASOLKAR, A., KUMAR, A., PANDEY, P. și BAHARDWAY, R., J. Liq. Chromatogr., **15**, 1992, p. 1689
3. BARANOWSKA, I., POREBA, R., BARANOWSKI, J. și ALEKSANDROWICS, R., J. Planar Chromatogr., **5**, 1992, p. 469
4. VOLYMETS, M.P., KITAEVA, L.P. și TIMERBAEV, A.P., Zh. Anal. Kim., **41**, 1986, p. 1989
5. MYASOEDOVA, G.V., VOLYMETS, M.P., AKIMOVA, T.G., BOLSHAKOVA, L.I., DUBROVA, T.N., SAVVIN, S.B. și ERMAKOV, A.N., Zh. Anal. Khim., **41**, 1986, p. 662
6. AJMAL, M., MAHAMMAD, A., FATIMA, N și KHAN, A.H., Microchem. J., **39**, 1989, p. 361
7. HUSAIN, S.W. și ISHAGHY, A., J. Liq. Chromatogr., **15**, 1992, p. 1681
8. SHARMA, S.D., MISRA, S. și GUPTA, R., J. Liq. Chromatogr., **16**, 1993, p. 1833

9. GAIBAKOAN, D.S., ROZYLA, J.K., KOLODZIEJCZY, K.M. și KHATCHATRION, A.©., Planar Chromatogr., 2, 1989, p. 142
10. ISHIDA, K., NINOMIYA, Sh., USHIDA, Y. și OSAWA, M., J. Chromatogr., **539**, 1991, p. 169
11. MOHAMMAD, A. și FATIMA, N., Chromatographia, **23**, 1987, p. 653
12. RAYAND, R.K. și KAUFFMAN, G.B., J. Chromatogr., **675**, 1994, p. 271
13. JANJIC, T.J., ZIVOVIC, V. și CELAP, M.B., Chromatographia, **38**, 1994, p. 447
14. DEY, M., GHOSE, A.K., DEY, A.K., J. Liq. Chromatogr., **4**, 1981, p. 1577
15. PIRISIC-JANJIC, N.U., PETROVIC, S.M. și PODUNABAC, S., Chromatographia, **31**, 1991, p. 284
16. BOKIC, L.J., PETROVIC, M., KASTELAN-MACAN, M. și MOSKALINK, K., Chromatographia, **34**, 1992, p. 648
17. SHIMIZU, T., OHTORNO, T. și SHIMIZU, T., J. Planar Chromatogr., **3**, 1990, p. 88
18. ALDSTODT, J.H. și DEWALD, H.D., Anal. Chem., **64**, 1992, p. 3176
19. SHIMIZU, T., IGORASHI, R., NAYOSHI, Y. și JINDO, S., J. Planar. Chromatogr. **4**, 1991, p. 487
20. SHIMIZU, T., NASHIMOTO, K. și TSUNODA, K., Chromatographia, **31**, 1991, p. 60
21. OGUMA, K., Chromatographia, **8**, 1975, p. 667
22. SHIMIZU, T., KOGURE, Y., ARAI, H. și SUDA, T., Chromatographia, **9**, 1976, p. 85
23. DE, A.K. și CHAKROBORTY, J., Liq. Chromatogr., **4**, 1981, p. 2223
24. JAIN, A., SINGH, O.V. și TANDON, S.N., J. Planar Chromatogr., **3**, 1990, p. 79
25. MOHAMMAD, A., FATIMA, N. și KHAN, M.A.M., J. Planar Chromatogr., **7**, 1994, p. 142
26. SHIMIZU, Y., JINDO, S., IWATA, N. și TAMURA, Y., J. Planar Chromatogr., **7**, 1994, p. 98
27. GUPTA, V.K., ALI, I., KHURANA, U. și DHAGARRA, N., Liq. Chromatogr., **18**, 1995, p. 1671
28. BLEIKER, K.T. și SWEET, T.R., Chromatographia, **13**, 1980, p. 114
29. MĂRUȚOIU, C., COMAN, V., LUȚĂ, N. și SEMENIUC, R., J. Planar Chromatogr., **9**, 1996, p. 214
30. MĂRUȚOIU, C., Brevet Ro. nr. 94687, 1987

Intrat în redacție: 31 III 1998

cronică

Colocviu (23 - 25 septembrie 1998) "ECHILIBRE DE FAZE"

Sub auspiciile Universității "Dunărea de Jos" din Galați, a Institutului de Chimie Fizică "I.G. Murgulescu" al Academiei Române, al Catedrei de Chimie Fizică a Universității București și al Secției de Chimie Fizică a Societății de Chimie din România, s-au desfășurat în ziua de 24 septembrie 1998, în cadrul celei de a 9-a Conferințe de Chimie Fizică lucrările celei de a 23-a ediții a Colocviului "Echilibre de faze", manifestare științifică devenită tradițională în țara noastră.

La lucrările colocviului au participat specialiști din învățământul superior și cercetare din țara noastră, precum și prestigioși cercetători din străinătate.

Tematica lucrărilor și discuțiilor a vizat atât domeniul teoretic, cât și cel experimental și aplicativ. Acestea au inclus: noi măsurători experimentale, corelarea și predicția datelor, folosirea datelor de echilibru în stimularea și conducerea proceselor de separare, ecuații de stare și abordări bazate pe modele teoretice (DISQUAC), baze de date computerizate, concepții noi privind publicarea datelor experimentale și standardizarea informațională în domeniu.

Colocviul a oferit prilejul de a face cunoscute direct realizările specialiștilor din România și din alte țări și de a încheia noi contracte de colaborări științifice.

Prin conținutul și calitatea lucrărilor prezentate, schimbul de idei și opinii și participarea internațională, cocloviul s-a dovedit a fi o prestigioasă manifestare afirmată pregnant în țară precum și în rândul specialiștilor din străinătate.

Dr. Alexandru Bârhală

ANDREI F. DĂNEȚ
MIHAELA CHEREGI
DANIELA HILIUȚĂ

Sistem de analiză în flux continuu pentru determinarea mercurului din efluenți industriali

C.Z.: 546.49

A system for continous flow analysis (CFA) is presented, which can be adapted to an atomic absorbtion spectrophotometer (AAS) in order to determine the mercury from industrial residual waters. The influence of different operational parameters on determination is also discussed. The analytical method is based on reduction with $SnCl_2$ of Hg^{2+} to elementary mercury, followed by the extraction of the latter from the liquid phase by an air flow into a flow cell of an AAS. The method sensitivity is very good as samples with concentrations between 0.005-0.04 μg Hg^{2+} mL^{-1} can be analyzed with a relative standard deviation of 1.6% and a sample throughput of 15 h^{-1}.

Având numeroase proprietăți unice, mercurul este folosit în peste 300 de ramuri industriale, de la fabricarea fungicidelor pentru agricultură la utilizarea sa ca agent de transfer termic sau catalizator în industria chimică. Pe de altă parte, mercurul și compușii săi sunt foarte toxici pentru organismele vii și, de aceea, caracterul său poluant pentru mediul înconjurător este o problemă care a preocupat oamenii de știință de-a lungul timpului.

Au fost organizate o serie de conferințe internaționale despre pericolul poluării cu mercur [1]. Cea care a avut loc în Hamburg, Germania, în perioada 5-8 august 1996, a fost chiar intitulată "Mercurul ca poluant global".

Analiza și monitorizarea mercurului total din probe luate din mediul înconjurător sunt două procese foarte importante care necesită tehnici analitice capabile să detecteze concentrații foarte mici ale acestui element.

Cea mai cunoscută și utilizată metodă pentru determinarea concentrațiilor foarte mici de mercur este spectrofotometria de absorbție atomică cu vapori reci (SAAVR), propusă de Hatch și Ott [2]. Ea se bazează pe reducerea compușilor de mercur cu clorură stanoasă (pentru specii anorganice) și pe reducerea cu borohidrură de sodiu (pentru compușii organomercurici) la mercur elementar, proces urmat de dozarea acestuia din urmă prin spectrofotometrie de absorbție atomică. Numeroase metode analitice bazate pe acest procedeu au fost descrise în literatură, dintre care se menționează numai câteva [3-7].

Cuplarea analizei în flux cu SAAVR a reprezentat un real succes pentru determinarea mercurului în diferite probe de apă. Lucrările lui Munaf sunt relevante pentru această metodă de analiză [10, 11]. Cele mai recente contribuții privind această tehnică sunt descrise în lucrările [18-23].

Au fost publicate, de asemenea, unele studii privind interferența cationilor, anionilor și compușilor organici în analiza mercurului [11, 12] prin tehnica SAAVR precum și efectul catalizator al sărurilor de cupru, fier și cadmiu [13, 17] în reacția de reducere a mercurului.

Avantajele deosebite ale cuplării analizei în flux cu SAAVR au fost evidențiate de Tyson într-o lucrare dedicată acestei tehnici analitice [24].

Prof. dr. DĂNEȚ, F. ANDREI, chim. CHEREGI, MIHAELA, Universitatea București, Facultatea de Chimie
și chim. HILIUȚĂ, DANIELA, Oltchim S.A., Centrul de Cercetări, Rm. Vîlcea

În această lucrare se prezintă un dispozitiv de analiză în flux continuu a mercurului, de concepție proprie, care a fost adaptată la un spectrofotometru de absorbție atomică. Dispozitivul realizat a fost utilizat la determinarea mercurului din ape reziduale industriale. Principiul de determinare a mercurului este cel cunoscut: reducerea mercurului cu clorură stanoasă la starea elementară urmată de extracția sa din faza lichidă cu ajutorul unui curent de aer și antrenarea sa în celula în flux a unui spectrofotometru de absorbție atomică, unde se măsoară absorbanța vaporilor de mercur la 253,7 nm.

Partea experimentală

Reactivi și aparatură

- soluție stoc de mercur 1000 µg/mL. A fost preparată prin dizolvarea cantității corespunzătoare de $HgCl_2$ într-o soluție care conține 0,005% $K_2Cr_2O_7$ în 0,5% HNO_3 (v/v) (drept stabilizator). Soluțiile etalon de mercur de diferite concentrații sunt obținute prin diluarea soluției stoc, cu soluții care conțin 0,05% $K_2Cr_2O_7$ în 0,5% HNO_3 (v/v);
- soluție 3% $SnCl_2$ în 10% HCl (v/v). A fost obținută prin dizolvarea la cald a cantității corespunzătoare de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ în HCl concentrat, urmată de diluare cu apă până la concentrația finală de 10% (v/v) HCl. Se recomandă utilizarea soluției reducătoare proaspăt preparată;
- soluție absorbantă pentru vapori de mercur cu compoziția 2% $KMnO_4$ în soluție 5% H_2SO_4 (v/v);
- soluție de diluant - 3% HCl (v/v).

Dispozitivul de determinare a mercurului adaptabil la un spectrofotometru de absorbție atomică este prezentat în figura 1 și este constituit din:

- pompă peristaltică cu patru canale tip IAUC București;
- bucle de amestecare realizate din tub de teflon cu diametrul interior de 0,8 mm și lungimi de : $L_1=L_2=40$ cm și $L_3=30$ cm;
- separator gaz-lichid confecționat din sticlă și umplut până la 2/3 din înălțimea sa cu mărgele de sticlă cu diametrul reprezentând aproximativ 40% din diametrul interior al separatorului gaz-lichid. Schema constructivă a acestuia este dată în figura 2;
- vas de siguranță;
- celulă pentru determinări în flux, cu ferestre din cuarț, cu lungimea de 9 cm și diametrul interior de 8 mm cuplată la un spectrofotometru de absorbție atomică AAS-IN Carl Zeiss Jena (Germania) prevăzut cu o lampă de catod cavitar de mercur. Aparatul are atașat un înregistrator y-t;
- vas pentru captarea vaporilor de mercur.

Tuburile de aspirare ale pompei peristaltice pentru aer și lichid sunt de următoarele tipuri: tub cauciuc cu diametrul interior 3 mm pentru aer și tuburi de Tygon, special făcute pentru pompa peristaltică cu diametre interioare de 0,64 mm (cod: portocaliu-alb) și 0,74 mm (cod: megru-negru) pentru soluția reducătoare și respectiv pentru probă (diluant).

Modul de lucru

După realizarea ansamblului conform schemei din figura 1 și pornirea pompei peristaltice, este important ca, mai întâi, să se aibă grijă ca nivelul lichidului în separatorul gaz-lichid să nu depășească jumătate din umplutura constituită din mărgele de sticlă. Creșterea nivelului lichidului peste nivelul admis, la începutul unei serii de determinări se datorează segmentelor de lichid și aer rămase în tubul de teflon care constituie bucla L_3.

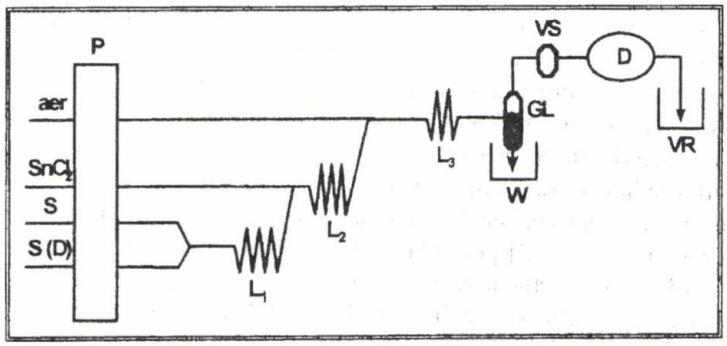


Fig. 1. Schema dispozitivului de analiză în flux continuu a mercurului. P-pompă peristaltică; VS-vas de siguranță; VR-vas pentru reținerea vaporilor de mercur; L_1, L_2 și L_3-tuburi de reacție și de amestecare; D-spectrofotometru de absorbție atomică prevăzut cu o celulă în flux; S-probă de analizat; D-diluant; W-rezidii

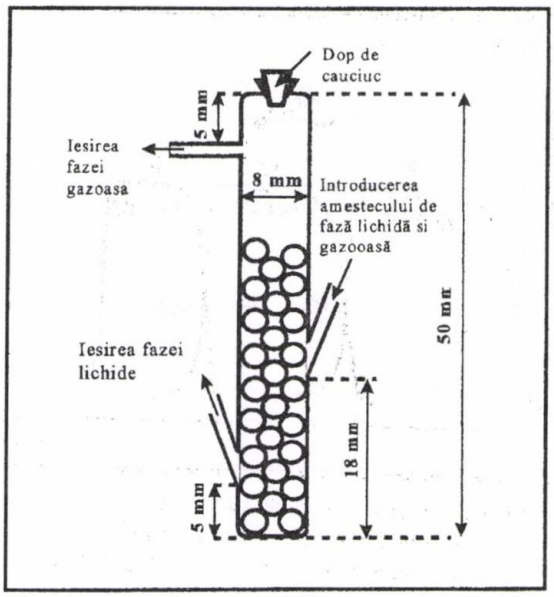


Fig. 2. Schema dispozitivului de separare gaz-lichid utilizat la analiza în flux continuu a mercurului

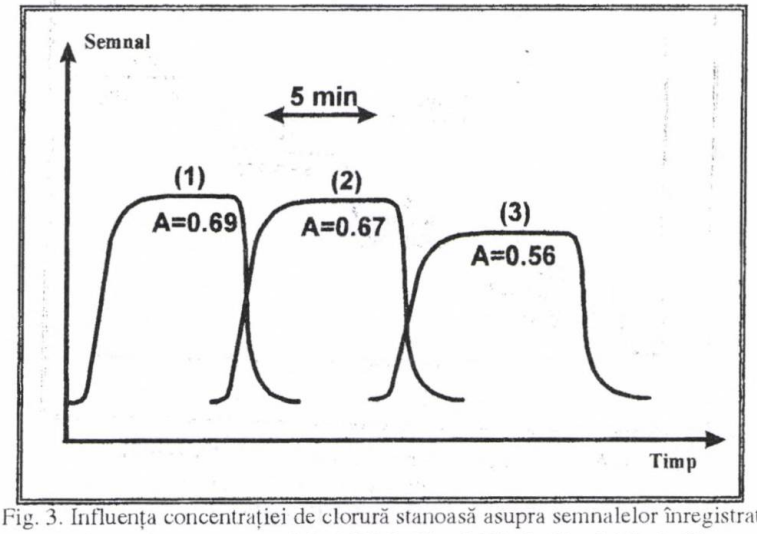


Fig. 3. Influența concentrației de clorură stanoasă asupra semnalelor înregistrate la determinarea mercurului. *1*-5% $SnCl_2$; *2*-3% $SnCl_2$; *3*-1% $SnCl_2$. Debitul fluxului total de lichid 3,2 mL/min. C_{Hg}-0,05 μg/mL

Fluxul de lichid al probei de analizat este amestecat cu soluția reducătoare, mercurul prezent în probă este redus la starea elementară și apoi antrenat de curentul de aer din faza lichidă și condus în celula plasată în drumul fascicolului de radiații emise de lampa cu catod cavitar a spectrofotometrului de absorbție atomică. Valoarea maximă a absorbanței este măsurată după aproximativ 4 min de la începutul aspirării. După ce absorbanța probei s-a stabilizat (valoarea maximă a absorbanței rămâne constantă) poate fi aspirat imediat un alt etalon (sau probă de analizat).

Rezultate și discuții

A fost studiată influența următorilor parametri asupra semnalelor înregistrate: concentrația soluției de clorură stanoasă, debitul fluxului total de lichid și concentrația de mercur din proba de analizat.

Fiind un sistem bazat pe existența unor condiții reproductibile de lucru, este absolut necesară menținerea constantă a tuturor parametrilor operaționali pe toată durata determinărilor.

Influența concentrației $SnCl_2$

Influența concentrației $SnCl_2$ asupra semnalelor înregistrate este prezentată în figura 3 din care reiese că semnalele optime se obțin utilizând 3% $SnCl_2$ în 10% HCl. O concentrație mai mare de 5% a clorurii stanoase nu determină o creștere a maximului înălțimii piculuí și deci nu este justificată economic, în timp ce la concentrații mai mici de 1% ale clorurii stanoase scade înălțimea semnalelor înregistrate.

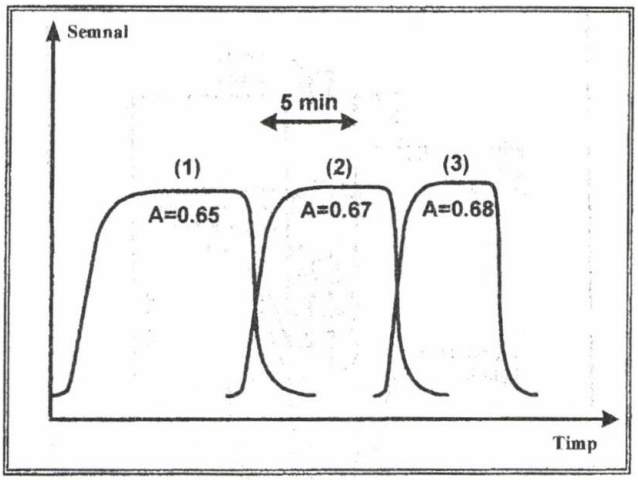


Fig. 4. Influența debitului total de lichid asupra semnalelor înregistrate la determinarea mercurului. *1*) -1,6/mL; *2*) -3,2 mL/mL; *3*) -3,8 mL/mL. C_{Hg}-0,05 μg/mL; soluție reducătoare-3% $SnCl_2$ în 10% HCl (v/v)

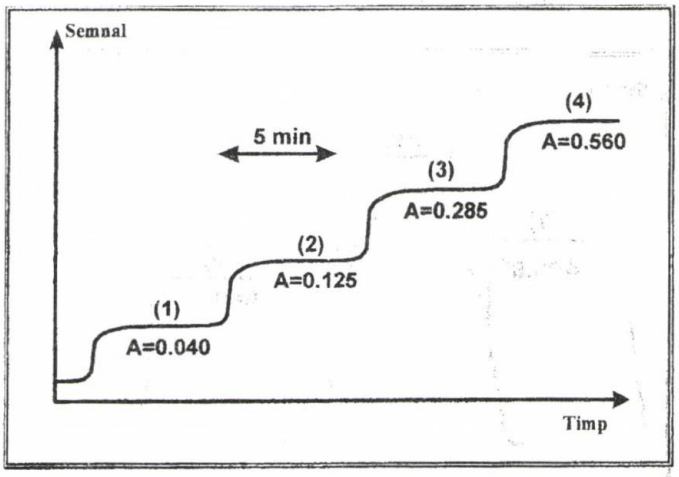


Fig. 5 (A) forma semnalelor înregistrate la aspirarea continuă a etaloanelor de mercur de diferite concentrații. *1*)-0,005 μg/mL; *2*)-0,01 μg/mL; *3*)-0,02 μg/mL

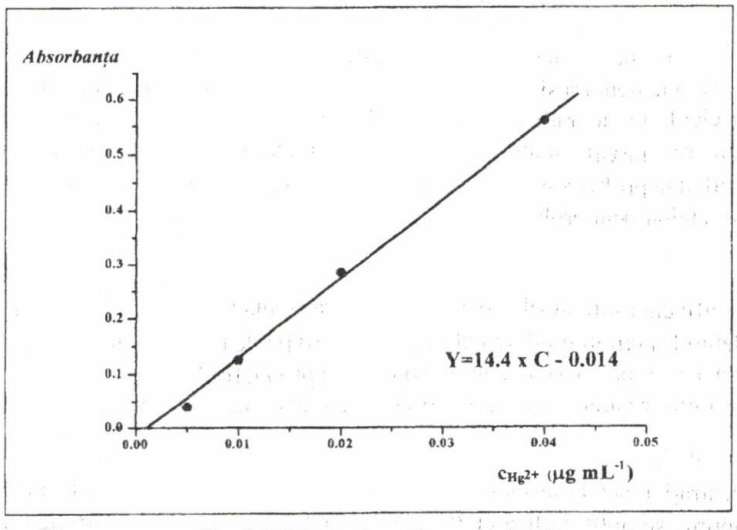


Fig. 5 (B)Curba de calibrare obținută

Influența debitului fluxului total de lichid

Influența debitului fluxului total de lichid a fost studiată utilizând o soluție reducătoare 3% $SnCl_2$ în 10% HCl și un etalon de 0,005 μg Hg^{2+}/mL (fig. 4). Se poate observa că o creștere a debitului fluxului nu conduce la modificări semnificative ale înălțimii picurilor, dar determină micșorarea timpului de atingere a maximului lor. O valoare mare a debitului fluxului total de lichid poate însă crea dificultăți în separarea celor două faze în separatorul gaz-lichid. S-a stabilit că 3,2 mL/min este valoarea optimă a debitului fluxului de lichid și că valori mai mici ale acestuia conduc la mărirea timpului pentru o determinare. Este demn de menționat faptul că în timpul determinărilor s-a menținut constant raportul 7,5 între debitul de aer și respectiv debitul fluxului total de lichid (soluția de clorură stanoasă, de probă și de acid clorhidric).

Influența concentrației ionilor de mercur

A fost realizată, în condițiile de lucru stabilite în prealabil, curba de calibrare pentru diferite valori ale concentrației ionilor de mercur și s-a constatat linearitatea ei în domeniul 0,005-0,04 μg Hg^{2+}/mL. Forma semnalelor înregistrate și curba de calibrare sunt prezentate în figura 5. Proba a fost aspirată prin cele două canale ale pompei peristaltice cu un debit total al fluxului de lichid de 2,4 mL/min, în timp ce valoarea debitului pentru fluxul reducător a fost de 0,8 mL/min.

Interferențe la determinarea mercurului

Metoda propusă asigură o foarte bună selectivitate la determinarea mercurului. Ionii Au(III), Pd(II) și Ag(I) pot interfera datorită reducerii cu $SnCl_2$ la stare elementară și amalgamării cu mercurul din probă, împiedicând, în consecință, extracția în faza gazoasă. Telurul și cuprul în concentrații mari pot interfera de asemenea. Interferența Cu(II) poate fi eliminată cu ajutorul EDTA. Toate aceste elemente nu se găsesc sau sunt în concentrații foarte mici în majoritatea probelor, cum ar fi efluenții din industria clorosodică, din care se analizează mercurul.

Concluzii

A fost realizat un sistem în flux continuu adaptabil la un spectrofotometru de absorbție atomică pentru determinarea mercurului din efluenți industriali. Au fost studiați și optimizați parametrii operaționali de lucru ai sistemului.

Metoda de analiză propusă este bazată pe reducerea cu $SnCl_2$ în mediu acid a mercurului, antrenarea mercurului elementar din soluție cu un curent de aer și conducerea sa în celula în flux a unui SAA. Metoda permite determinarea acestui element dintr-o gamă largă de probe (în special efluenți industriali) într-un timp foarte scurt. Măsurătorile sunt de 5-6 ori mai rapide decât în cazul metodei discontinue bazată pe același principiu. Metoda prezentată este simplă și ușor de aplicat, necesitând volume foarte mici de probă și de reactivi. Pentru a efectua analiza, este suficient să se introducă sonda de aspirare în probă și să se înregistreze semnalul analitic.

Dispozitivul realizat permite atât analiza unor probe mai diluate prin aspirarea probei pe două canale ale pompei peristaltice, cât și analiza unor probe mai concentrate, prin aspirarea probei pe un singur canal al pompei peristaltice, pe celălalt canal al său fiind aspirată o soluție de diluant.

Metoda asigură o bună sensibilitate și permite analizarea probelor cu concentrații în domeniul 0,005-0,04 μg Hg^{2+}/mL.

Reproductibilitatea, exprimată prin deviația relativă standard, este 1,6%, calculată pentru 5 aspirări succesive ale etalonului cu concentrația 0,01 μg Hg^{2+}/mL.

O analiză durează 4 min, astfel că într-o oră se pot efectua 15 determinări.

Metoda poate fi considerată fără interferențe când sunt analizate probe de efluenți industriali proveniți din industria clorosodică (precum și alte numeroase tipuri de efluenți industriali).

Bibliografie

1. WILKEN, R.D. și HORVAT, M., Fresenius J. Anal. Chem., **358**, 1997, p. 361
2. HATCH, W.R. și OTT, W.L., Anal. Chem., **40**, 1968, p. 2085
3. BAXTER, D.C. și FRECH, W., Anal. Chim. Acta, **236**, 1990, p. 377
4. MADRID, Y., CABRERA, C., PEREZ-CORONA, T. și CAMARA, C., Anal. Chem., **67**, 1995, p. 750
5. ZHOU, C.Y., WONG, M.K., KOH, L.L. și WEE, Y.C., Anal. Sci., **12**, 1996, p. 417
6. STRESKO, V., POLAKOVICOVA, J. și KUBOVA, J., J. Anal. At. Spectr., **9**, 1994, p. 1173
7. OLSON, M.L., CLECKNER, L.B., HURLEY, J.P., KRABBENHOFT, D.P. și HEELAN, T.W., Fresenius'J Anal. Chem., **358**, 1997, p. 392
8. MORITA, H., TANAKA, H. și SMIMOMURA, S., Spectrochim. Acta, **Part. B**, **50**, 1995, p. 69
9. CLEVENGER, W.L., SMITH, B.W. și WINEFORDNER, J.D., Crit. Rev.Anal. Chem., **27**, 1997, p. 1

10. GOTO, M., MUNAF, E. și ISHII, D., Fresenius'Z. Anal. Chem., **332**, 1988, p. 745
11. MUNAF, E., HARAUCHI, H., ISHII, D., TAKEUCHI, T. și GOTO, M., Sci. Total Environ., **99**, 1990, p. 205
12. MUNAF, E., TAKEUCHI, T., GOTO, M., HARAUCHI, H. și ISHII, D., Anal. Sci., **6**, 1990, p. 313
13. MUNAF, E., GOTO, M. și ISHII, D., Fresenius'Z. Anal. Chem., **334**, 1989, p. 115
14. GOTO, M., MUNAF, E. și ISHII, D., Fresenius'Z. Anal. Chem., **332**, 1989, p. 745
15. MUNAF, E., HARAUCHI, H., ISHII, D., TAKEUCHI, T. și GOTO, M., Anal. Chim. Acta, **235**, 1990, p. 339
16. MUNAF, E., HARAUCHI, H. și TAKEUCHI, T., Anal. Chim. Acta, **243**, 1991, p. 247
17. MUN AF, E., TAKEUCHI, T. și HARAUCHI, H., Fresenius'Z. Anal. Chem., **342**, 1992, p. 154
18. SUNDIN, N.G., TYSON, J.F., HANNA, C.P. și McINTOSH, S.A., Spectrochim. Acta, **50**, 1995, p. 369
19. EIDEN, R., FALTER, R., AUGUSTIN-CASTRO, B. și SCHOLER, H.F., Fresenius'J. Anal. Chem., **357**, 1997, p. 439
20. SHI, R., STEIN, K. și SCHWEDT, G., Fresenius'J. Anal. Chem., **357**, 1997, p. 752
21. SAMANTA, G. și CHAKRABORTI, D., Fresenius'J. Anal. Chem., **357**, 1997, p. 827
22. FALTER, R. și ILGEN, G., Fresenius'J. Anal. Chem., **358**, 1997, p. 401
23. FALTER, R. și ILGEN, G., Fresenius'J. Anal. Chem., **358**, 1997, p. 407
24. TYSON, J.F., Spectrochim. Acta Rev., **14**, 1991, p. 169

Intrat în redacție: 22 VI 1998

NEW YORK
ACADEMY OF SCIENCES

SERVING SCIENCE, TECHNOLOGY, AND SOCIETY WORLDWIDE SINCE 1817

PRESENTED TO

Dr. Florescu Mihail

AN ACTIVE MEMBER OF THIS ACADEMY

TO REMAIN IN GOOD STANDING BY FULFILLING
THE RESPONSIBILITIES OF MEMBERSHIP

Eleanor Baum
CHAIRMAN OF THE BOARD

New York Academy of Sciences

Rodney W. Nichols
PRESIDENT AND CEO

Felicităm pe această cale pe Domnul Academician MIHAIL FLORESCU pentru înalta distincție conferită pentru a treia oară, consecutiv, de Academia de Științe din New York.

SIMION DRĂGAN
RADU MIȘCA
ALEXANDRU OZUNU

Aspecte privind oxidarea în soluție a ionului Fe^{2+} cu aer, în prezența unor agenți tensioactivi

C.Z.: 66.094

This paper presents the experimental results obtained when oxidizing the ferrous ion to a ferric ion, in solution, in the presence of anionic or nonionic surfactants, using an apparatus provided with a gaz-liquid contacting coil, having a self induced film.

The Fe^{2+} conversion to Fe^{3+}, with the time, at various temperature and volumes of surfactant, was determined, together with the apparent activation energies and mass transfer coeficients, at varoius oxidating agent (i.e. air) rates.

The interpretation of the results thus obtained allowed the establishment of the rate determining stage in the global Fe^{2+} oxidation process to Fe^{3+}, in alkaline solutions, in the presence of surfactants.

Datorită interesului practic pe care îl prezintă procesul de oxidare necatalitică a ionului feros la ion feric, s-a încercat intensificarea procesului prin modificarea procedurii de contactare a fazelor de reacție și a condițiilor de lucru.

Ionul feros, în mediu alcalin, reacționează cvasiinstantaneu cu oxigenul din aer [1], trecând în compuși în care fierul este trivalent, reacțiile de bază putând fi descrise după următoarea schemă:

$$Fe^{2+} \xrightarrow{-1e^-} Fe^{3+}$$
$$O_2 + 2H_2O \xrightarrow{+4e^-} 4HO^-$$

produsul final fiind constituit dintr-un precipitat colorat caracterizat prin formula generală $FeO(OH) \cdot xH_2O$, [1].

Adăugarea în masa soluției a unor agenți activi de suprafață conduce la scăderea tensiunii superficiale sau interfaciale, realizându-se astfel o mai bună contactare între fazele reactant.

Partea experimentală

Schema instalației de contactare între suspensia alcalină de Fe^{2+} și agentul oxidant (aer) este prezentată în figura 1.

Aparatul de contactare care generează autoindus o peliculă ascendentă de lichid prin intermediul agentului oxidant, are în componență o serpentină de contactare cu $S_{int} = 0{,}014\ m^2$, confecționată dintr-un tub de sticlă cu $D_{int} = 0{,}0048$ m și un tub de recirculare a fazei lichide cu înălțimea h = 0,12 m [14].

Substratul de reacție a fost pregătit astfel:

- în soluția apoasă de $FeSO_4$ s-a adăugat soluție tampon de Na_2HPO_4:Na_3PO_4 sub agitare puternică pentru a obține un grad de dispersie avansat și cât mai uniform;
- în soluția supusă oxidării s-au adăugat diferite volume de agenți tensioactivi.

Ing. DRĂGAN, S., ing. MIȘCA, R. și ing. OZUNU A., Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

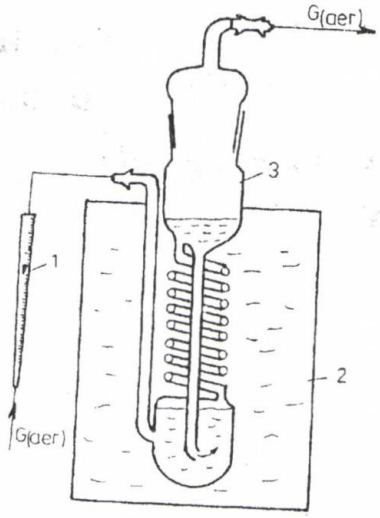


Fig. 1. Schema instalației experimentale: 1-rotametru; 2-ultratermostat; 3-aparat de contactare cu peliculă autoindusă

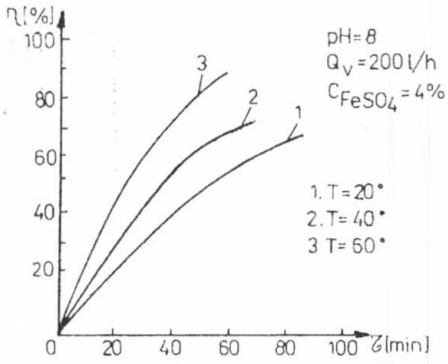


Fig. 2. Conversia la diferite temperaturi

Tabelul 1

Parametrii	U.M.			
Debit Qv	l/h	60	100	200
Temperatura T	oC	20	40	60
Agent tensioactiv anionic	mL	1	0,5	0,25
Agent tensioactiv cationic	qmL	1	0,5	0,25
Agent tensioactiv neionic	mL	1	0,5	0,25

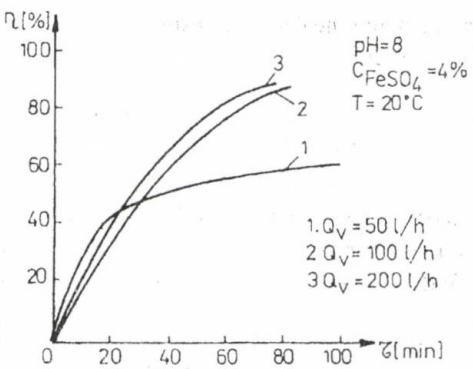


Fig. 3. Conversia la diferite debite de agent oxidant

Substratul astfel pregătit a fost transfazat rapid în recipientul inferior al aparatului de contactare, care se găsește plasat într-o baie termostatată. Parametrii de lucru au fost menținuți constanți pe timpul efectuării determinărilor, iar valorile acestora sunt prezentate în tabelul 1.

Rezultate și discuții

Variația conversiilor în timp la diferite temperaturi de lucru în prezența agentului neionic este prezentată în figura 2.

Se constată creșterea conversiei Fe^{2+} la Fe^{3+} odată cu creșterea temperaturii.

Variația conversiei în timp la diferite debite de aer, ca agent de oxidare este redată în figura 3.

Se observă o variație așteptată a conversiei Fe^{2+} la Fe^{3+} în funcție de debitul de agent de oxidare (viteza aerului), aceasta crescând odată cu creșterea vitezei agentului oxidant. Crește în același timp și viteza de atingere a conversiilor ridicate.

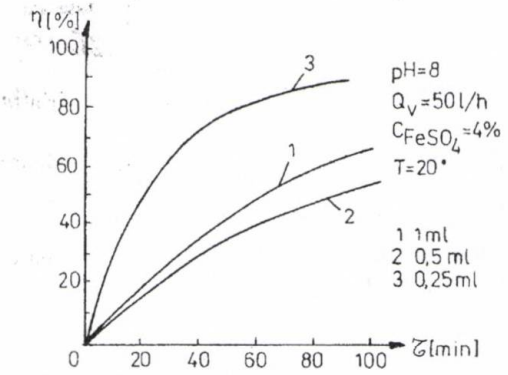


Fig. 4. Conversia la diferite volume de agent tensioactiv adăugat

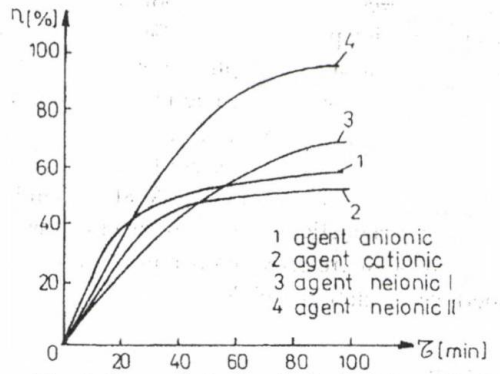


Fig. 5. Conversia în funcție de tipul de agent tensioactiv adăugat

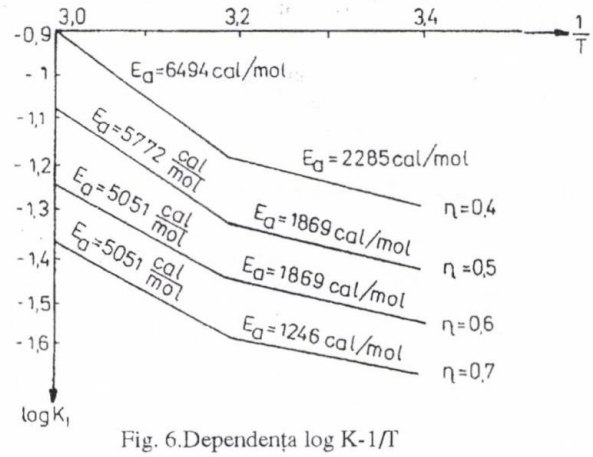


Fig. 6.Dependența log K-1/T

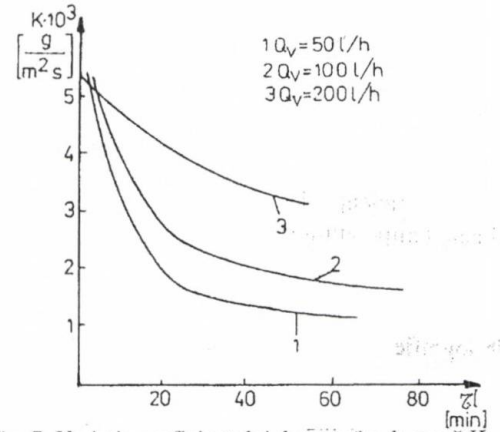


Fig. 7. Variația coeficientului de transfer de masă K în funcție de debitul de agent oxidant

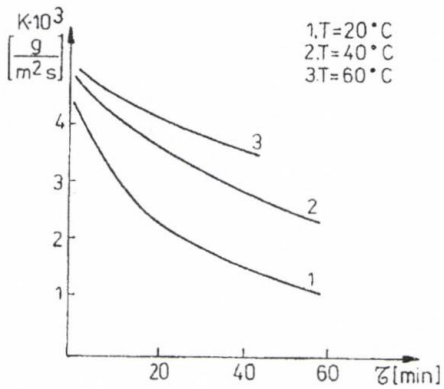


Fig. 8. Variația coeficientului de transfer de masă K în funcție de temperatură

Influența cantității de agent tensioactiv neionic adăugat la același volum al masei de reacție, asupra evoluției conversiei în timp este prezentată în figura 4.

Conversia cea mai ridicată se obține la o cantitate de 0,25 mL agent neionic adăugat, la același volum de masă de reacție. Cu cât crește cantitatea de agent adăugat viteza de atingere a conversiei maxime scade.

Variația conversiei în timp a Fe^{2+} la Fe^{3+} la adăugarea aceluiași volum de diferiți agenți tensioactivi, este prezentată în figura 5.

Se observă că cel mai eficient agent tensioactiv, care determină o creștere rapidă și atingerea unei conversii ridicate a Fe^{2+} la Fe^{3+} este agentul tensioactiv neionic.

Valorile energiei de activare au fost obținute la prelucrarea curbelor din figura 2, prin metoda secțiunilor η=ct și construind apoi dependența log K-1 / T redată în figura 6. Aceasta arată că la temperaturi mici procesul se desfășoară după un mecanism de transfer ($E_a<<10^4$ cal/mol), [2], etapa limitativă de viteză în desfășurarea procesului global este transferul oxigenului prin faza lichidă.

S-au calculat valorile coeficientului de transfer de masă al oxigenului prin faza lichidă *k*, variația acestuia în funcție de debitul de agent oxidant fiind redată în figura 7.

Se observă că odată cu creșterea debitului, respectiv a vitezei agentului oxidant, crește și valoarea coeficientului de transfer de masă *K*, al oxigenului prin faza lichidă, ca urmare a creșterii turbulenței.

Variația coeficientului de transfer de masă al oxigenului cu temperatura este redată în figura 8.

Odată cu creșterea temperaturii are loc o creștere a valorii coeficientului de transfer ca urmare a scăderii vâscozității masei de reacție.

Concluzii

Rezultatele calculelor efectuate au pus în evidență că la oxidarea ionului feros la ion feric, în soluție apoasă în mediu bazic, determinant în desfășurarea procesului global este transferul oxigenului prin faza lichidă.

Agentul tensioactiv care mărește cel mai mult viteza de transfer a oxigenului în faza lichidă este cel neionic, care, adăugat în cantitate redusă, conduce atât la conversii ridicate, cât și la o creștere rapidă a acestora.

Conversii ridicate se obțin și la creșterea vitezei agentului oxidant și o creștere ușoară a temperaturii.

Coeficienții de transfer de masă al oxigenului în fază lichidă sunt influențați de debitul de agent oxidant, temperatura la care are loc oxidarea și de tipul de agent tensioactiv adăugat în masa de reacție.

Bibliografie

1. SPACU, P., GHEORGHIU, C., STAN, M. și BREZEANU, M., Tratat de chimie anorganică, III, Ed. Tehnică, București, 1978
2. IFRIM, L. și CALISTRU, C., Proces unitar-adsorbție-reacție-formare și creștere de germeni, Institul Politehnic Iași, 1987
3. FLOAREA, O. și DIMA, R., Procese de transfer de masă și utilaje specifice, Ediția Didactică și Pedagogică ., București, 1982
4. VODNAR, I., Brevet R.S.R. nr. 26372, 1987
5. MIȘCA, R., OZUNU, Al., DRĂGAN, S. și GHIRIȘAN, A., Coeficienți de transfer de masă la oxidarea Fe^{2+}, Simpozion "75 ani de inginerie chimică", Cluj-Napoca, 1994

Intrat în redacție: 7.V.1997

BIOTEHNOLOGIE

Procese metilante - XV

C.Z.: 577.1

This paper presents the methylative processes in which the C_1 group (methyl or methylen) are linked directly to the sulphur atome.
In this connection are presented a few methyle groupe donors as well as a shot sery thyo-methyl-carboxilyc acids (including also and two α-amino-acid closely related with this sulphur containing carboxilyc acids).
Are also commented various aspects of the metabolic pathways involved in these questions.

Producerea proceselor metilante are semnificația foarte generală a începutului formării compușilor binari (C, H). Este vorba, în fond, despre începutul sintezei hidrocarburilor prin formarea primului termen al seriei și în același timp compusul de origine al radicalului metil.

Una dintre cele mai cunoscute sinteze ale metanului, sinteza din elemente, este o trimitere clară în cazul procesului de formare abiogenă a unor biomolecule elementare, la o atmosferă primordială cu un caracter predominant reducător. În aceste condiții de atmosferă a avut loc sinteza în condiții predominant anoxice a celor mai importanți compuși pentru apariția vieții.

Metabolismul binar a avut în aceste condiții posibilitatea de a evolua spre o structură ternară în două direcții principale și anume către un metabolism ternar, care ulterior a devenit normal (C, H, N) și către un metabolism ternar (C, H, S) care a rămas foarte bogat reprezentat la nivelele inferioare ale dezvoltării vieții pe pământ.

Acest metabolism în care centrul de greutate cade asupra metabolismului sulfului, mai ales din perspectiva chemoautotrofiei, prezintă numeroase aspecte interesante și din fericire există pe planeta noastră un loc unic în care se poate vedea cum ar fi arătat viața pe pământ în condițiile în care luminii soarelui i s-ar fi substituit energia chimică rezultată din metabolismul sulfului. Acest loc unic, de mare importanță planetară este peștera subterană de la Movilița din Dobrogea, unde într-un sistem închis și lipsit de lumină se desfășoară viața unui sistem bazat pe utilizarea energiei sulfului.

Cum cercetările efectuate asupra sistemelor din acel loc nu sunt accesibile și cum probabil nici rezultatele prelucrării acelor date nu vor apare prea curând ne facem o datorie din a le menționa cu titlul de argument pentru cele ce urmează să fie prezentate.

Desigur interferența proceselor metilante cu metabolismul sulfului este de domeniu biochimic în care intervin numeroși factori, astfel încât o analiză detaliată deși, în sine, interesantă ar depăși prin amploarea sa, cadrul acestui articol, care își propune o sistematizare și o evaluare schematică a problemelor mai curând decât să contribuie foarte mult la rezolvarea lor.

Din această cauză, cu toate că ar fi deosebit de atractiv, nu vom intra în analiza problemelor fundamentale ale metabolismului sulfului și vom limita comentariul nostru la prezentarea acelor compuși ai sulfului în a căror structură de acesta (de sulf) este legată o grupare C_1 considerând că într-o asemenea situație suntem în fața unei structuri provenite dintr-un proces metilant.

În acest sens în figura 1 sunt prezentați o serie de compuși ale căror structuri urmează să facă obiectul discuției noastre.

Compușii din figura 1 sunt, în ordinea prezentării lor grafice, următorii: (I)-ibervirină (din Iberis sempervirens); (II)-iberină (din Iberis amara); (III)-cheiroleină (din Cheirantus cheirii și din alte Crucifere); (IV)-erucină (din Iberis sempervirens, Eruca sativa și Brassica oleracea); (V)-sulforafan (din Iberis sp.); (VI)-erisolină (din Erysinum perofskianum); (VII)-berteruină (din Berderoa incana, Lunaria rediviva și Alyssum sp.); (VIII)-alisină (din Alyssum sp.); (IX)-hexametilen-1, rodano-6, metil-sulfoxidul (din Hesperis matronalis); (X)-hirsutină (din Arabis hirsuta); (XI)-arabină (din Arabis alpina); (XII)-camelinină (din Camelia sativa, microcarpa și dentata); (XIII)-nitril de 4-metil-sulfoxid-butilen (3) (din semințele de Raphanus sativus var.alaba); (XIV)-nitril de 5-metil-sulfoxid-amilen-(4) (din uleiul eteric de Brassica oleracea var. gongylodes); (XV)-di-metil-di-sulfura (din uleiul eteric Mentha piperita și Geranium); (XVI)-metil-mercaptanul din uleiul eteric de Raphanus sativus, Brassica sp., Polysiphonia

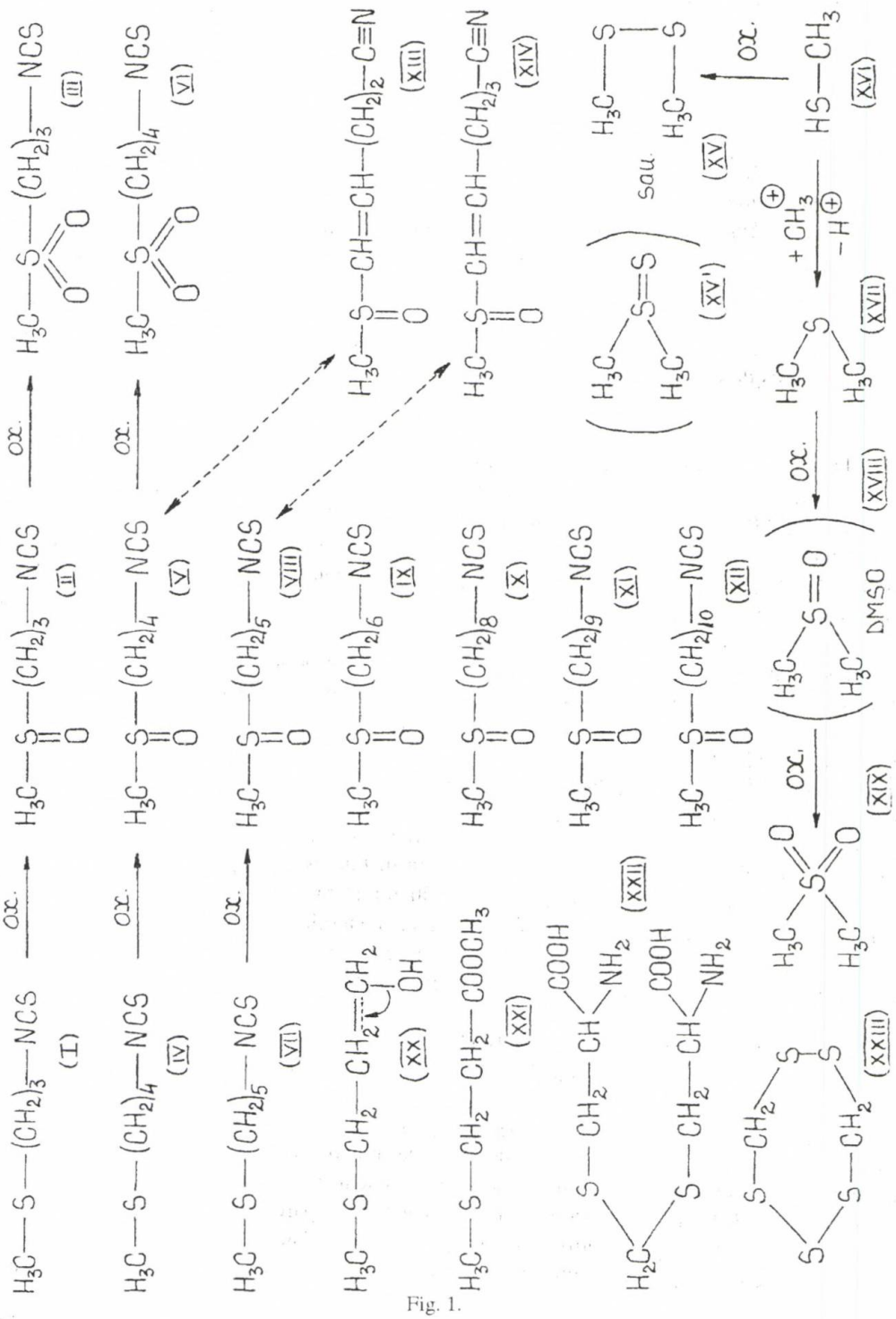


Fig. 1.

fastigata, Coprosma foetida, Allium ursinum, Lasianthus sp.); (XVII)-di-metil-sulfura (din Brassica juncea, Mentha piperita și Pelargonium sp.); (XVIII)-di-metil-sulfoxidul (DMSD); (XIX)-di-metil-sulfona (din Cladonia diformis și Equisetum sp.); (XX)-metinolul (din uleiul eteric din maggigul japonez "shoyu"); (XXI)-esterul metilic al s-metil-propiotetinei (din uleiul eteric de Ananas sativus); (XXII)-acidul djenkolic (din fasolea djenkolu din Yava, Pithecolobium (laobatum); (XXIII)-lentionină (din mjoritatea ciupercilor macrofite).

Prezentăm, de asemenea, în continuare compușii din cadrul figurii 2 în care în afara menționării unor compuși metilanți ai sulfului este prezentată în unele cazuri și posibila cale a biosintezei lor.

Compușii din figura 2 sunt: (XXIV)-clorura de di-metil-alil sulfoniu (din alga marină verde Enteromorpha intestinalis); Enteromorpha intestinalis); (XXV)-hidroxidul de di-metil-propiotetin-sulfoniu

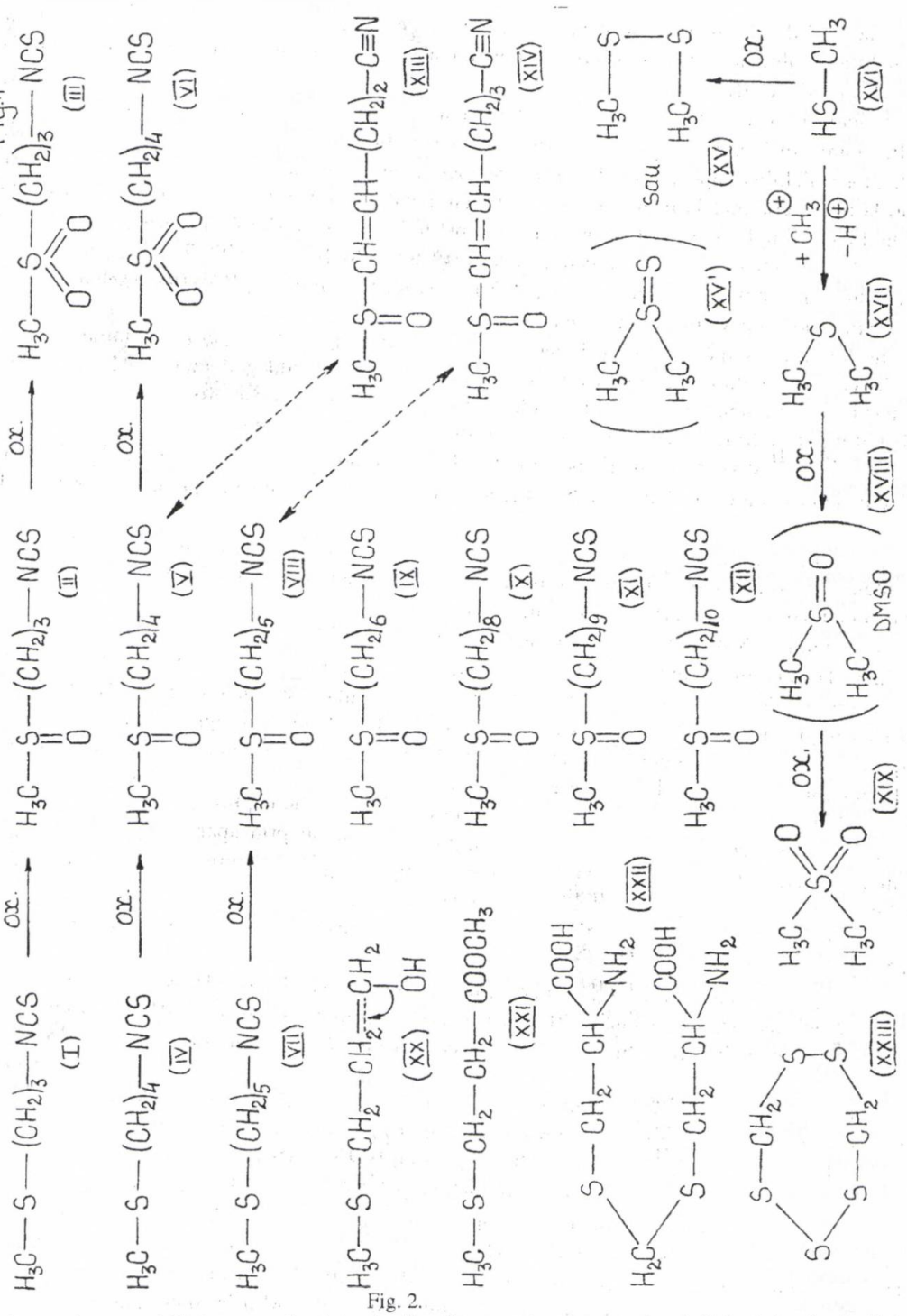


Fig. 2.

(din algele marine verzi-Enteromorpha intestinalis, Spongomorpha arcata și Polysiphonia fastigiata); (XXVI)-metionina; (XXVII)-sarea de sulfoniu a metioninei; (XXVIII)-N-tri-metilglicina și (XXIX)-S-di-metil-tetina.

Compușii prezentați în figura 1 și parțial în figura 2 ridică o serie de probleme dintre cele mai interesante.

Astfel pentru compușii (I), (IV) și (VII) prima și cea mai importantă problemă este aceea de a fi derivați metilici ai acidului sulfhidric sau, în egală măsură derivați sulfihidrici ai metanului. Nu este vorba despre două feluri diferite de exprimare a aceleiași realități cât mai degrabă de două aspecte concrete ale aceleiași realități.

Ca derivați C_1, adică ai metanului, acești compuși aparțin începuturilor metabolismului binar (C,H), care în condiții prebiotice a început prin sinteza metanului.

Ca derivați ai sulfului acești derivați ne pun în fața ideii de trecere de la metabolismul binar (C,H) la metabolismul tioternar (C,H,S).

Dacă cel de al doilea substituent al atomului de sulf (primul fiind gruparea $-CH_3$) ar fi fost unul strict alchilic, problema ar fi rămas între limitele metabolismului tioternar, așa cum sunt compușii (XV), (XVI), (XVII) și (XXIII).

Situația însă nu este aceasta, la celălalt capăt al catenei alchilice găsindu-se grupa -NCS, care complică oarecum lucrurile. Există în cazul acestor structuri un element semnificativ: grupele alchilice sunt de fapt *n*-alchilice fapt care pledează pentru apartenența la metabolismul tioternar al acestor compuși formați la intersecția metabolismului binar (C,H) cu metabolismul sulfului, a cărui intrare se face pentru moment foarte simplu și nepretențios, prin intermediul celei mai simple hidruri ale sale, hidrogenul sulfurat (H_2S). Problema este complicată de apariția grupei -NCS care împinge aceste sulfuri *di*-alchilice în cadrul unui metabolism tiocuaternar (C,H,S,N). Deși foarte simple structurile acestor molecule descriu o situație metabolică ceva mai complicată.

În fapt, prin asemenea compuși cuaternari se face dovada existenței unui moment de intersecție a două direcții de evoluție metabolică ternară adică metabolismul tioternar (C,H,S) și metabolismul azoternar (C,H,N) ambele provenite la rândul lor din intrarea în metabolismul binar (C,H) a celor mai simple hidruri ale sulfului și azotului, respectiv H_2S și NH_3.

Dacă ar fi fost vorba de participarea hidrurilor superioare, să zicem HS-SH și H_2N-NH_2 ar fi fost limpede că intersecția celor două metabolisme ternare s-ar fi produs într-un stadiu mai târziu al evoluției lor.

Așa cum stau lucrurile însă, apreciem că momentul acestei intersecții survine destul de aproape de momentele constituirii celor două metabolisme ternare. Considerarea grupei -NCS în structura -N=C=S ne impune un număr de constatări după cum urmează:

1. Atomul de N participă la această structură ca derivat al NH_3.
2. Cel de al doilea atom de sulf participă la această structură la fel ca și primul, tot ca derivat al H_2S.
3. Atomul de carbon al grupei -N=C=S este ca și atomul de carbon al grupei $-CH_3$, tot un fragment C_1, dar un fragment aflat la cealaltă extremitate a axei redox. Adică în gruparea $-CH_3$ atomul de carbon este în starea cea mai redusă în timp ce în gruparea -NCS, atomul de carbon este în starea cea mai oxidată.

Chiar și dacă am admite pentru grupa -NCS structura -S-C≡N considerațiile de mai sus nu și-ar pierde valabilitatea. Apariția compușilor (II), (V) și (VIII) ridică două probleme.

Prima ar fi depășirea limitelor metabolismului cuaternar prin apariția oxigenului, metabolismul devenind cvinternar (C,H,N,S,O) adică unul cam de tipul celui al aminoacizilor cu sulf, dar calitativ deosebit de acesta prin fixarea atomului de oxigen la atomul de sulf.

Cea de a doua problemă este: Cum a avut loc această trecere de la metabolismul cuaternar (C,H,N,S) la cel cvinternar (C,H,N,S,O)?

Dacă ținem seama de faptul că perechile de compuși (I)/(II) și (IV)/(V) sunt găsite în taxonii aproape identici (Iberis), iar perechea (VII)/(VIII) în același grup de taxoni (Alyssum sp.) am putea spune că există un proces oxidativ care stabilește între acești compuși următoarele raporturi: (I)—>(II); (IV)—>(V) și (VII)—>(VIII).

Este, de asemenea, foarte posibil ca și compușii (III) și (VI), reprezentând ultima treaptă de oxidare a atomului de sulf (în sulfone) să fie reprezentanții unor procese oxidative de tipul (II)—>(III) și (V)—>(VI), chiar dacă perechile (II)/(III) și (V)/(VI) nu găsesc (cel puțin până acum, aceiași taxoni.

În ceea ce ne privește, găsim foarte probabilă existența unei linii metabolice oxidative di-alchil-sulfură —> *di*-alchil-sulfoxid—>dialchil-sulfonă și în acest sens considerăm că în cazul compușilor sulfoxidici (IX), (X), (XI), (XII), (XIII) și (XIV) ar trebui să existe atât precursorii neoxidați (adică sulfurile corespunzătoare), cât și produșii de oxidare (adică sulfonele corespunzătoare).

Chestiunea metilării este desigur una a atomului de sulf, dar și introducerea grupării CH_3-S- ar putea fi o chestiune indirectă de metilare.

În ceea ce privește compusul (XVI), metil-mercaptanul pe care îl considerăm deosebit de important, credem că prezența sa în cantități foarte mici, adică urme, în foarte multe uleiuri eterice este tocmai dovada că ne găsim în fața unui intermediar deosebit de reactiv și prin care trec multe procese care instalează gruparea -S-CH_3 în diversele structuri prezentate astfel încât HS-CH_3 ar fi agentul indirect de metilare al acelor structuri.

În ceea ce privește legătura dintre compușii (XVI) și (XV) aceasta ar putea fi privită ca fiind una genetică de natură oxidativă de tipul (XVI) + [O] —> (XV) + H_2O.

Asupra structurii compusului (XV) în figura 1 atragem atenția asupra posibilității de a putea prezenta și structura izomeră (XV') cam în felul în care în structura tiosulfatului unul dintre atomii de oxigen ai ionului SO_4^{2-} este înlocuit printr-un atom de sulf.

Trecerea de la compusul (XVI), adică HS-CH_3 la compusul (XVII), adică H_3C-S-CH_3 nu poate fi altceva decât un proces metilant, analog celui al metilării moleculei de H_2S din care provine compusul

(XVI). Acest proces (XVI)—>(XVII) este un proces enzimatic foarte probabil, şi cel puţin pentru un taxon (Brassica juncea), are valoarea de a stabili un raport genetic între cei doi compuşi.

Apariţia compusului (XIX) în doi taxoni relativ inferiori, adică lichenul Cladonia diformis (şi alţi licheni) şi fosila vie Equisetum întăreşte convingerea noastră că ne găsim în prezenţa unui metabolism ternar de început (C,H,S) în care prezenţa oxigenului are numai rolul de modulator al reactivităţii sulfului.

Aparte însă de aceste consideraţii credem că sinteza decurge în sensul arătat în figura 1, adică: (XVII)—>(XVIII)—>(XIX), fiind vorba de o secvenţă metabolică oxidativă prin care se trece de la metabolismul tioternar (C, H, S) la cel oxi-tio-cuaternar (C, H, S, O). Faptul că până în prezent compusul (XVIII), dimetil sulfoxidul (DMSO) nu a fost semnalat este după noi explicabil prin aceea că acest compus are o existenţă extrem de scurtă în sistemele vii datorită constantei sale dielectrice ridicate [1].

În fine, compuşii (XX) şi (XXI) ar putea fi în concepţia noastră, rezultatul adiţiei CH_3-S-H, în felul arătat în figura 2, la alcoolul alilic şi respectiv la acrilatul de metil.

În ceea ce priveşte structurile compuşilor (XXII) şi (XXIII) vom constata că aceştia deşi aparţin unor metabolisme diferite, respectiv cvinternar (C, H, S, N, O) şi ternar (C, H, S) au în comun faptul că sunt ambii derivaţi ai CH_2O sau altfel spus derivaţi metilenici pe care aşa cum am arătat în [2] îi includem în categoria metilărilor bivalente (metilările putând fi: monovalente, adică -CH_3; bivalente, adică -CH_2- şi trivalente, adică -CH<).

Cu totul remarcabil pentru compusul (XXIII) apare faptul că acesta este în acelaşi timp şi derivatul a doi hidrogeni polisulfuraţi: H-S-S-H şi H-S-S-S-H, ceea ce ne face să ne punem problema că ne aflăm în faţa unui rezultat al unui proces de biosinteză care ţine de domeniul unui metabolism tioternar destul de evoluat în care chimia sulfului este serios exploatată. Acest lucru, însă, aşa cum am arătat este specific micromicetelor [3]. În acest sens structura sporidesminelor este o ilustrare.

În ceea ce priveşte compusul (XXIV) care este o sare (clorură) de di-metil-alil-sulfoniu acesta poate proveni din compusul (XX) prin deshidratarea şi apoi prin adiţia carbocationului H_3C^+ la atomul de sulf.

Compusul (XXV), hidroxidul de metil sulfoniu al propiotetinei ar putea proveni din metilarea la sulf a propiotetinei (în acelaşi fel ca mai sus), după cum compusul (XXI) ar putea proveni şi el tot din metilarea propiotetinei, însă la gruparea -OH carboxilică.

Aşa cum compuşii (XXI) şi (XXV) sunt cumva izomeri am putea spune că formarea lor din acelaşi precursor metil-propio-tetina are loc prin două tipuri specifice de metilare: unul la oxigen (cu formarea consecutivă a unei structuri de ester metilic) şi unul la sulf (cu formarea consecutivă a unei sări de sulfoniu).

Cam în felul în care decurge metilarea metil-propiotetinei decurge şi metilarea metioninei, compusul (XXVI) care ajunge astfel sare de metil-sulfoniu a metioninei compusul (XXVII) considerat de unii autori [4] alături de S-di-metil-tetină compusul (XXIX) şi N-tri-metil-glicocol, compusul (XXVIII), principalii agenţi biochimici de metilare şi care de fapt pot figura printre donorii de grupe - CH_3 pentru formarea sării de S-dimetil metioniniu (ca alternativă la ATHF şi ciancobalamină).

În ceea ce ne priveşte socotim toate aceste molecule, numai pretexte materiale, vectori, ai adevăratului agent de metilare, pe care îl considerăm a fi carbocationul H_3C^+. În ceea ce priveşte glicocolul şi tetina structurile care se vor încărca cu grupările metilice credem că suntem din nou în faţa unor reprezentanţi ai celor două metabolisme ternare; azoternar (C,H,N) şi tioternar (C,H,S) în care intervenţia oxigenului are numai funcţia de contrast de a face cel de al doilea atom de carbon al moleculei un pol al oxidării maxime.

Se va mai observa în figura 2 seria: homocisteina, cisteina (sau amino-propiotetina), propiotetina şi tetina, adică structuri tiolice metilabile, cu lungimi de catenă C_4,C_3,C_3,C_2. Este un adevărat lanţ de legătură între structuri cuaternare (C,H,S,O) şi cvinternare (C,H,S,N,O).

M. Zamfir

Bibliografie

1. NENIŢESCU, C.D., Chimie organică, Ed.Didactică şi Pedagogică, II, 1968, p. 88
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (Bucureşti, **48**, nr.9, 1997, p.838
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **45**, nr.4, 1994, p.437
4. LEHNINGER, A., Biochimie, Ed.Tehnică, Bucureşti, II, 1992, p. 89

cronică

A XXIV-A SESIUNE NAȚIONALĂ DE COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE

În perioada 7-9 octombrie 1998 s-a desfășurat la Căciulata cea de-a XXIV-a Sesiune Națională de Comunicări Științifice, organizată de S.C. OLTCHIM S.A. Centrul de Cercetări în colaborare cu Academia Română - Secția Științe Chimice și Societatea de Chimie din România.

Lucrările simpozionului au fost deschise de domnul ing. Constantin Roibu, director general al S.C. OLTCHIM S.A. care a menționat scopul acestei manifestări științifice ca fiind domeniul cercetării chimice din țară și din străinătate.

Importanța acestei manifestări științifice a fost subliniată prin luările de cuvânt ale academicianului Ionel Haiduc - vicepreședinte al Academiei Române, academician Alexandru T. Balaban - membru al Academiei Române, prof. dr. Sorin Roșca - vicepreședinte al Societății de Chimie din România, dr. ing. Szabolcz Lanyi - Ministru Secretar de Stat la Ministerul Industriei și Comerțului, dr. ing. Ștefan Curcăneanu - ex-director al Centrului de Cercetări Rm. Vâlcea.

Scurte alocuțiuni au mai rostit biol. Nicolae Curcăneanu, prefectul Jud. Vâlcea și ec. Tudor Neamțu primarul stațiunii Călimănești-Căciulata.

În continuare, directorul general al S.C. Oltchim S.A., ing. Constantin Roibu, a prezentat activitatea și perspectivele S.C. Oltchim, una dintre cele mai mari companii industriale ale chimiei românești.

Tematica simpozionului, axată pe principalele domenii de dezvoltare ale chimiei, a cuprins următoarele 5 secțiuni:

1. Chimie și tehnologie organică;
2. Chimie și tehnologie anorganică;
3. Chimia și tehnologia polimerilor;
4. Inginerie chimică;
5. Chimie analitică și protecția mediului.

A fost înregistrată prezența la lucrările sesiunii naționale a peste 350 de participanți specialiști din institute de cercetare, din învățământul superior și din industria chimică. Au fost reprezentate 65 de instituții din țară și 10 instituții științifice din străinatate (SUA, Germania și R. Moldova).

Au fost prezentate 313 lucrări științifice sub formă de conferințe plenare și conferințe sau postere pe secțiuni.

În programul sesiunii au fost incluse 12 conferințe plenare, 95 de conferințe în cadrul celor 5 secțiuni, 204 postere, o masă rotundă și un workshop.

Conferințele plenare, de un înalt nivel științific, au fost prezentate de personalități științifice de renume internațional din România și de peste hotare. De înalte aprecieri s-au bucurat conferințele plenare:

- Recent advances in using benzotriazole as a synthetic auxiliary - prof. dr. A.R. Katritzky, Universitatea din Florida - SUA;

- Organophosphorus Chemistry in the Periphery of Calixarenes and Calixresorcinarenes - prof. dr. R. Schmutzler, Universitatea Tehnică Carolo-Wihelmina, Germania;

- Contributions to the chemistry of synthetic cannabinoids - prof. dr. E. Pop, Universitatea din Florida, SUA;

- Synthesis and Reactions of CF - substituted Enes, Dienes and Heterodienes - prof. dr. A. Haas, Universitatea Ruhr Bochum, Germania;

- Chimia supramoleculară organometalică - acad. I. Haiduc, Academia Română;

Organometallic fluorides - prof. dr. H.W. Roesky, Universitatea Göttingen, Germania;

Priorități românești în domeniul sintezei polieterilor polioli pentru poliuretani - dr. M. Ionescu, ICECHIM București;

- Sinteze de compuși organici prin metode electrochimice - prof. dr. S. Roșca, Universitatea "Politehnica" București;

Piroliza tip fulger - metodă sintetică și mecanistică a chimiei organice - prof. dr. M.D. Banciu, Universitatea "Politehnica" București;

- Chimia coordinativă la sfârșit de secol. Încotro? - prof. dr. M. Andruch, Universitatea București;

Materiale speciale pentru electrotehnică şi alte domenii pe bază de fosfaţi anorganici - realizări recente - dr. D. Macarovici, Institutul de Chimie "Raluca Ripan" Cluj Napoca;

Chimia analitică a mediului - prof. dr. G.E. Baiulescu, Universitatea Bucureşti.

Conferinţe deosebit de interesante au fost prezentate în toate secţiunile sesiunii.

De asemenea, trebuie menţionat nivelul ştiinţific ridicat al lucrărilor prezentate în sesiunea de postere. Comitetul ştiinţific al sesiunii, cu sprijinul S.C. Oltchim, a premiat câte o lucrare reprezentativă de la fiecare secţiune.

O atenţie deosebită s-a acordat workhop-ului cu tema "Direcţii privind modernizarea învăţământului universitar tehnic pentru a răspunde exigenţelor industriei chimice şi de protecţia mediului" susţinut de prof. dr. Aurelia Meghea, prof. dr. D. Larionescu, conf. dr. ing. C. Radu şi şef lucrări ing. I. Peleanu de la Universitatea "Politehnica" Bucureşti.

Masa rotundă cu tema "Membrane lichide în procesele de separare-concentrate a avut ca moderator pe d-na Mariana Nela Ştefănuţ de la INCDEMCT Timişoara.

Lucrările ştiinţifice prezentate, precum şi discuţiile purtate pe marginea acestora au fost de un înalt nivel ştiinţific. Tematicile abordate în cadrul lucrărilor prezentate, îndeosebi nivelul lor de tratare, au confirmat strădania specialiştilor din cercetarea românească de a fi competitivi pe plan mondial.

În încheierea lucrărilor sesiunii, dl. acad. A.T. Balaban a subliniat efortul organizatoric deosebit al colectivului de cercetare condus de dr. Emilian Georgescu de la S.C. Oltchim S.A. - Centrul de Cercetări şi a mulţumit participanţilor pentru contribuţia adusă la succesul acestei manifestări.

Realizările ştiinţifice prezentate cu această ocazie creează premisele dezvoltării unor noi relaţii de colaborare internă şi internaţională pentru progresul cercetării româneşti în domeniul chimiei.

Ing. Paula Iuhas

ABONAŢI-VĂ
PE ANUL 1999

LA REVISTA DE CHIMIE

ŞI MATERIALE PLASTICE

Documentare

CHIMIE FIZICĂ ORGANICĂ

Hidratarea grupării carbonil. Alte dovezi pentru un mecanism cooperativ între studiile experimentale şi teoretice ale hidratării formaldehidei, acetaldehidei, acetonei şi ciclohexanonei. S-a determinat constanta vitezei experimentale de ordinul *pseudo unu* pentru reacţia de hidratare neutră a acetonei cu $H_2{}^{18}O$ având un avantaj din deplasarea izotopică a ^{18}O în spectrul RMN al ^{13}C din acetona marcată cu ^{13}C în poziţia 2. În urma rezultatelor obţinute, metoda de calcul a fost îmbunătăţită şi extinsă la hidratarea în mediu neutru a formaldehidei, acetaldehidei şi ciclohexanonei de către agregatele de apă de diverse mărimi în mediu apos ca solvent. S-au obţinut rezultate excelente între energiile libere de activare experimentale şi valorile corespunzătoare calculate pentru un mecanism ciclic în care calea reacţiei principale comportă patru molecule de apă ca nonspectatoare. Metoda de calcul permite să se prevadă că tetramerul ciclic şi octamerul ciclic al apei sunt constituenţii principali de apă în ansamblul lor, în acord cu tetramerul-octamerul lui Benson.

WOLFE, S., SHI, Z., YANG, K., RO, S., WEINBERG, N. şi KIN, C-K., Can. J. Chem., **76**, 1998, p. 114

C.C.-A.

TEHNOLOGIE CHIMICĂ ORGANICĂ

Fezabilitatea analizei amestecului ternar de alimentare a metanului cu oxigen, abur şi dioxid de carbon pentru obţinerea metanolului din gaz de sinteză. S-a analizat fezabilitatea amestecului ternar de alimentare a CH_4 cu O_2 şi H_2O în relaţie cu obţinerea metanolului din singas. Constrângerile stoichiometrice sunt formulate în termenii a trei parametri caracterizând reacţiile de reformare aburul, oxidarea parţială şi dioxidul de carbon pentru sinteza metanolului. Analiza echilibrului s-a condus utilizând raportul balanţei metanolului μ şi fracţiunea de alunecare λ a metanului ca parametri expliciţi pentru proiectare. Rezultatele generale sunt derivate din fezabilitatea fiecărui component al combinaţiei de alimentare ternare ca o funcţie de presiune şi temperatură în domeniul $1<\mu<3$ în condiţiile carbonului liber. Calculul numeric arată că alimentările $CH_4/O_2/CO_2$ pot fi utilizate în reformările într-o singură etapă adiabatică la valori joase de μ, dar singasul rezultat necesită tratamente ulterioare. Reformarea bazată pe alimentările $CH_4/O_2/H_2O$ este endotermică la $\mu\geq 2$ în condiţii de reacţii tipice, astfel solicitând aplicarea procesului în două etape implicând reformările primare şi secundare. Utilizarea alimentărilor de $CH_4/O_2/H_2O$ într-o singură etapă în reactoare adiabatice este fezabil pentru $\mu=1,7$-1,9, randamentul în singas putând ajunge la limita superioară prin îndepărtarea parţială a CO_2. Combinaţia de alimentare endotermică a $CH_4/CO_2/H_2O$ este întotdeauna fezabilă pentru $1<\mu<3$.

TJATJAPOULOS, J.G. şi VASALOS, A I., Ind. Eng. Chem. Res., **37**, 1998, p. 1410

C.C.-A.

MATERIALE PLASTICE

Compozite de polipropilenă atactică şi aliaj Wood. S-a testat posibilitatea de a se obţine compozite omogene din polipropilenă atactică (APP) şi aliaj Wood. S-a constatat că se pot obţine compozite cu un conţinut de 30-70°C de aliaj într-un omogenizator cu turaţie mare la temperatura de circa 170°C. Totodată, s-au determinat şi proprietăţile de bază ale compozitelor conţinând 65% gr APP şi 35% aliaj Wood.

BUKOWSKI, A. şi TRUSZCZYNSKI., Przemyst Chemiczny, **76**, nr. 6, 1997, p. 271

C.C.-A

CELE 12 NUMERE ALE REVISTEI DE CHIMIE PE ANUL 1998 SUNT EDITATE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 100, fax: 222 91 65
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevna, Bucureşti,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344
Cititorii din străinătate se pot abona prin S.C. RODIPET SA. - P.O. BOX 3357,
fax. 0040-1-222.64.07 sau 222.64.39, telex. 11995 - Piaţa Presei Libere nr. 1, sect. 1, Bucureşti România
Adresa Internet: http://cdn-gw.pub.ro.; **E-mail**: root@cdn-gw.pub.ro

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

RĂȘINI SINTETICE - LACURI - VOPSELE
ÎNTĂRITORI - CERNELURI POLIGRAFICE - DILUANȚI

POLICOLOR s.a.

Universul Culorilor

Vă oferă

RĂȘINI SINTETICE:
- ALCHIDICE
- POLIESTERICE
- ACRILICE
- EPOXIDICE

PRODUSE DE ACOPERIRE PENTRU:
- INDUSTRIA LEMNULUI
- INDUSTRIA NAVALĂ
- INDUSTRIA CHIMICĂ
- CONSTRUCȚII CIVILE ȘI INDUSTRIALE
- ELECTROTEHNICĂ ȘI APARATURĂ ELECTROCASNICĂ
- AMBALAJE METALICE
- REPARAȚII AUTO
- INDUSTRIA DE AUTOVEHICULE
- REPARAȚII CASNICE

CERNELURI POLIGRAFICE:
- PENTRU TOATĂ GAMA DE SUPORTURI
- PENTRU TOATE PRODUSELE ȘI UTILAJELE DE IMPRIMARE

CONSULTANȚĂ TEHNICĂ GRATUITĂ
DETALII SUPLIMENTARE LA:
TEL: (01) - 6305730 SAU
TEL: (01) - 6305730/1193; 1396; 1397

S.C. POLICOLOR S.A. - ROMÂNIA - BUCUREȘTI - SECTOR 3
BD. THEODOR PALLADY NR. 51 - TEL: 01 - 6305730; FAX: 01 - 3212272/3248328

CERTIFICAT SRAC NR. 25/1997 PENTRU SISTEM ASIGURAREA CALITĂȚII
CONFORM SR-EN-ISO 9001:1995

Pompe pentru lichide agresive din punct de vedere chimic, lichide incarcate cu particule si lichide cu vascozitate mare... acum intr-un singur nume... VERDER

VERDER ROMANIA S.R.L. satisface toate cerintele in domeniul pomparii.
Noi va oferim toate beneficiile Grupului European VERDER, cu 35 ani de experienta in pompe si ...mult mai mult. Pompele confectionate in fabricile noastre, insotite de expertiza tehnica, va pot oferi solutia tehnica ideala la toate problemele cu care va confruntati.
Toate acestea intr-o singura companie:

VERDER

VERDER Romania s.r.l.
Soseaua Viilor no. 79
Sector 5, Bucuresti, Romania
Tel.: 40 1-335 45 92
Fax: 40 1-337 33 92

A - Wien: 0222-8651074-0
B - Temse-Elversele: 052-46 23 55
CZ - Praha: 02-6603 21 17
D - Haan: 02129/9342-0
F - Eragny s/Oise: 01-34 64 31 11

GB - Leeds: 0113-222 02 50
N - Tistedal: 47-69 19 22 77
NL - Vleuten: 030-6779211
PL - Wroclaw: 071-72 61 58